Ungewöhnlicher Aktivitätsverlauf sowie Mischungsverhalten bei einigen metallischen und oxidischen, insbesondere Mn_3O_4 enthaltenden Mischphasen

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Walter W. Schneider
aus Zell/Mosel

Saarbrücken 1969

Ungewöhnlicher Aktivitätsverlauf sowie Mischungsverhalten bei einigen metallischen und oxidischen, insbesondere Mn_3O_4 enthaltenden Mischphasen

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Walter W. Schneider
aus Zell/Mosel

Saarbrücken 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. März 1969

Der Dekan: Professor Dr. H.-D. Dietze

Berichterstatter: Professor Dr. N. G. Schmahl
Professor Dr. K. Fischer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1965 bis Januar 1969 im Institut für Physikalische Chemie an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, unter Anleitung von Herrn Professor Dr. N. G. Schmahl angefertigt.

Herrn Professor Dr. N. G. Schmahl bin ich zu größtem Dank verpflichtet für das stete Interesse und die großzügige Förderung, mit der er diese Arbeit unterstützte.

Ich danke allen Angehörigen des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Ungewöhnliche Aktivitätskurven und ihre theoretische Deutung	2
Problemstellung	2
Das Assoziatmodell	5
Entwicklung der Modellvorstellung	5
Rechnerische Entwicklung	10
Folgerungen aus der Modellvorstellung	13
Diskussion der Ergebnisse	22
Die statistische Näherung	26
Der quasichemische Ansatz	26
Modifizierung des quasichemischen Ansatzes	29
Folgerungen aus dem veränderten quasichemischen Ansatz	35
Vergleich des rein chemischen Assoziatmodells mit der statistischen Ableitung	37
Prüfung der Ergebnisse	40
Das System Ag - Pd	41
Das System Cu - Zn	47
Das System Fe_2O_3 - Rh_2O_3	51
II. Kryptomodifikationen	56
Problemstellung	56
Experimentelles Verfahren	58
Substanzen	58
Aufbau der Öfen	61
Herstellung der Proben	61
Untersuchungsmethoden	62
Fehlerbetrachtung	65
Systeme mit Mn_3O_4	68
1. Das System Mn_3O_4 - $MnRh_2O_4$	68
2. Das System Mn_3O_4 - $MnAl_2O_4$	76
3. Das System Mn_3O_4 - Co_3O_4	85
4. Das System Mn_3O_4 - Fe_3O_4	92

Seite

	Zusammenfassende Betrachtung der Spinellsysteme mit gelöstem Mn_3O_4	95
III.	Weitere Systeme mit Rhodium	102
	1. Das System Co_3O_4-$CoRh_2O_4$	102
	2. Das System Rh_2O_3-Fe_2O_3	106
IV.	Das System Cu_2O-Ag_2O	111
V.	Das System Cu_2S-Ag_2S	119
VI.	Das System NiO-CoO	126
VII.	Die Gültigkeit der Vegard-Regel	129
VIII.	Orientierende Versuche an den Systemen Li-Mn-O und Ba-Au-O	132
Zusammenfassung		133
Literaturverzeichnis		137
Tabellen		145

Einleitung

Bei der Untersuchung von Phasenverhältnissen und Gleichgewichten in ternären Systemen stößt man oft auf die Notwendigkeit, Aussagen eines Meßverfahrens auf andere Weise nachprüfen zu müssen. Als eines der nützlichsten Hilfsmittel bietet sich hierzu die Strukturbestimmung der kristallisierten Substanz mit Hilfe von Röntgenstrahlen an.

Darüberhinaus ist es möglich, mit Hilfe dieser Methode zusätzliche Informationen zu erhalten, welche auf andere Weise nicht zu gewinnen wären. So wird besonders die Behandlung von quasibinären Mischungen aus Partnern verschiedener Kristallstruktur sehr erleichtert, wenn man im Gedankenexperiment einen der Partner in eine sogenannte Kryptomodifikation überführt, welche dieselbe Kristallstruktur besitzt wie die anderen Mischungspartner. Zu diesem Problemkreis leistet die Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen einen besonderen Beitrag, welcher die Theorie stützt und ihre Aussagen durch zusätzliche Daten erweitert.

Da im Verlauf dieser Arbeit wie auch schon in der vorangegangenen Diplomarbeit [1] immerwieder Systeme vorkamen, welche in ihren Aktivitätskurven ungewöhnliche Merkmale aufwiesen, schien es nützlich, im Zusammenhang mit dieser Arbeit auch die Probleme der ungewöhnlichen Aktivitätsdiagramme auf theoretischer Grundlage zu bearbeiten. Dabei wurden chemische Ansätze benutzt, welche auf Arbeiten von Schmahl und Sieben [17] zurückgehen, und außerdem eine statistische Behandlung auf quasichemischer Basis versucht, deren Ergebnisse mit denen des chemischen Ansatzes weitgehend übereinstimmen.

I. Ungewöhnliche Aktivitätskurven und ihre theoretische Deutung

Problemstellung

Das Verständnis von Aktivitätsdiagrammen ist durch die sogenannte quasichemische Betrachtungsweise sehr gefördert worden. Man nimmt an, daß die Abweichung realer Mischungen von der Idealität durch energetische Effekte verursacht wird, die in erster Näherung zwischen den nächsten Nachbarn auftreten. Über die Natur dieser Effekte wird darüberhinaus nichts ausgesagt. So sollte es insbesondere gleichgültig sein, ob die energetischen Vörgänge auf schwache chemische Bindungen, van der Waals-Attraktion oder z. B. elektronische Vorgänge zurückzuführen sind.

Wird ein Teilchen A aus einer reinen A-Umgebung in eine Mischung aus A und B gebracht, so wird es - wenn man von idealen Mischungen absieht - in dieser Umgebung in einem anderen Energiezustand sein als im reinen Stoff. Ebenso wird ein Teilchen B bei der Überführung aus reinem B in die Mischung seinen Energiezustand ändern. Die Differenz zwischen den beiden Zuständen wird als Energiebetrag mit der Umgebung ausgetauscht.

Bei der Deutung der Aktivitätskurven ergibt sich dann, daß stets eine negative Abweichung von der Idealität beobachtet wird, wenn die Wechselwirkungsenergie zwischen A und B größer ist als zwischen reinen A und reinen B. Umgekehrt tritt positive Abweichung auf, wenn diese Wechselwirkungsenergie kleiner ist als in den reinen Stoffen. Wenngleich quantitativ nur solche Mischungen beschrieben werden können, deren Abweichung von der Idealität nicht groß ist, so kann doch in den meisten praktischen Fällen der Verlauf einer Aktivitätskurve wenigstens qualitativ verstanden werden.

Ein besonderer Typ von Aktivitätskurven weicht jedoch von dem üblichen Kurvenbild in so charakteristischer Weise ab, daß diese Kurven teilweise als "ungewöhnliche" Aktivitätskurven in der Literatur Eingang fanden [2]. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Typs schien zunächst auf einfache Weise nicht möglich.

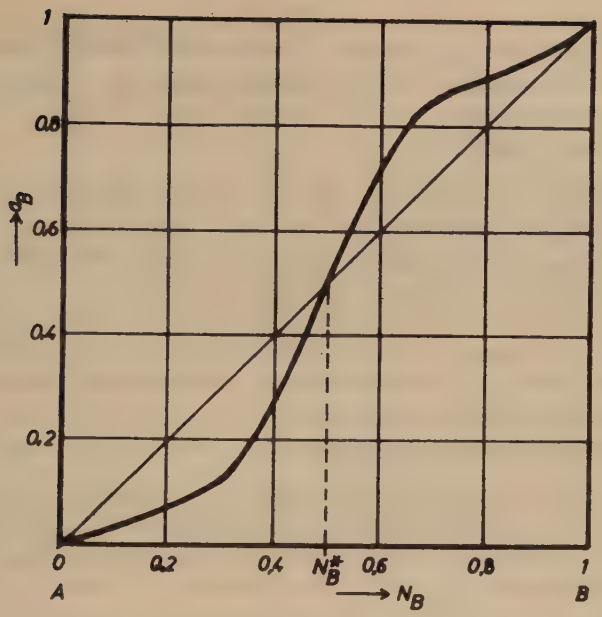

Bild 1: Verlauf ungewöhnlicher Aktivitätskurven (schematisch)

Während die meisten Aktivitätskurven entweder positive oder negative Abweichungen von der Idealität zeigen, verlaufen die ungewöhnlichen Kurven zunächst unterhalb der Raoult-Geraden, schneiden diese dann und weichen im Bereich hoher Konzentrationen positiv von der Raoult-Geraden ab. Eine prinzipielle Darstellung dieses Verlaufs gibt Bild 1.

Eine negative Abweichung der Aktivitätskurve wird quasichemisch so gedeutet, daß beim Ersatz eines gleichartigen Nachbarteilchens durch ein Teilchen des anderen Mischungspartners Energie frei wird Da für einen solchen Vorgang ein A-A und ein B-B-Zusammenhang gelöst werden muß, mit den freiwerdenden Teilchen aber zwei A-B-Zusammenhänge gebildet werden können, so wäre der mit der Umgebung auszutauschende Energiebetrag darzustellen als

$$\epsilon_{AB} = - e_{AB} + \frac{1}{2} (e_{AA} + e_{BB})$$

wobei die e-Beträge die Energie bei der Bildung der einzelnen

Paare bedeuten. Ist nun eine "Bindung" AA oder BB fester als eine AB, so wird ϵ_{AB} positiv, und es muß Energie zugeführt werden. Entsprechend wird die Aktivitätskurve positiv von der Idealität abweichen. Im umgekehrten Fall ergäbe sich negative Abweichung.

Zwangsläufig ergibt sich, daß eine Aktivitätskurve vom ungewöhnlichen Typ zunächst bei geringen Konzentrationen einen negativen, bei hohen Konzentrationen einen positiven Wert von ϵ_{AB} verlangt. Dieser Deutungsweg wird auch - wenngleich mit Vorbehalten - an einigen Stellen in der Literatur gegangen [2]. So konsequent diese Änderung der Größe ϵ auch sein mag, so ist sie aber doch schwer verständlich, und daher ist auch das verbreitete Unbehagen in der Literatur beim Auftreten solcher Kurven begreiflich.

Es ist bisher nicht möglich gewesen, den Verlauf der genannten Kurven in geschlossener Form darzustellen, und häufig wurde auch angenommen, daß solche Kurven in irgendeiner Weise irrtümlich seien.

In neuerer Zeit wird jedoch immer wieder von Beobachtungen berichtet, welche zu solchen ungewöhnlichen Aktivitätskurven führen, es werden sogar Kurven veröffentlicht, welche nicht einmal den üblichen Henry-Bereich bei kleinen Konzentrationen aufweisen [3].

Angeregt durch eigene Ergebnisse im System Pd-Ag [1] sowie durch die Aktivitätskurven der Systeme Fe-Ni [4], Fe_2O_3-Rh_2O_3 [5] und Fe_3O_4-Co_3O_4 [6], welche im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Bedeutung schienen, soll nun versucht werden, durch angemessene Ansätze das Verständnis für solche Ergebnisse voranzutreiben. Dabei soll gezeigt werden, daß diese Kurven als Sonderfall in einem erweiterten Ansatz der quasichemischen Näherung enthalten sind. Die Auffassung, daß sich die Größe ϵ ändert, ist demnach entbehrlich.

Darüber hinaus wird versucht, auch mit rein chemischem Ansatz die Systeme zu beschreiben, da ja über die Natur der Wechselwirkungseffekte keine Aussagen gemacht wurden. Diese Betrachtungsweise sei ihrer Einfachheit wegen vorangestellt.

Das Assoziat-Modell

Entwicklung der Modellvorstellung

Bereits in den Jahren 1908 - 1921 versuchte Dolezalek [7, 8, 9, 10, 11, 12], das Verständnis von Dampfdruckkurven durch eine Methode zu fördern, welche im Folgenden als rein chemische Näherung bezeichnet werden soll. Da die Dampfdruckkurven über den Grunddruck der reinen Substanzen direkt mit den Aktivitätskurven zusammenhängen, leisten diese Arbeiten einen Beitrag zu dem vorliegenden Problem.

Die Grundvorstellung bei Dolezalek war, daß sich im Prinzip alle Mischungen bei Abwesenheit chemischer Vorgänge zwischen den Mischungspartnern ideal verhielten. Schon diese Voraussetzung kann nicht ohne Kritik betrachtet werden, denn schon durch die unterschiedliche Größe von Molekülen oder Ionen können ja geringe Abweichungen von der Idealität bewirkt werden.

Eine Abweichung der Mischungen von der Idealität soll aber nach Dolezalek nur in einer Abweichung der realen Teilchenzahl von der nach Ansatz angenommenen zu suchen sein. Wenn sich z. B. in einer Mischung aus A und B im Gleichgewicht ein Assoziat AB bildet, so führt dies zu einer Verarmung der Mischung an freien Teilchen A und B. Daraus folgt eine Abnahme der Konzentrationen an A und B und demnach eine Verminderung des Partialdruckes. Rechnet man diesen Fall mit Hilfe der Stöchiometrie und einer geeigneten Dissoziationskonstanten durch, so ergeben sich für den totalen Dampfdruck der Mischung Kurven, welche den tatsächlich beobachteten unter Umständen sehr genau folgen. In gleicher Weise sollte es möglich sein,nach Umrechnung der Partialdrucke in die Aktivität auch Aktivitätskurven auf dieser Grundlage zu beschreiben.

Allerdings sind gegen diese Betrachtungsweise noch weitere Einwände zu erheben. So setzt Dolezalek voraus, daß das Assoziat zum Totaldruck der Mischung keinen Beitrag leistet. Dies kann sicher in manchen Fällen auch nicht näherungsweise erfüllt sein. Dagegen ist bei der Berechnung einer Aktivitätskurve nur der echte Partialdruck, also nur der freie Teil

der Teilchen A bzw. B anzusetzen.

Die Diskussionen zwischen Dolezalek und seinen Gegnern sind in die Geschichte als Auseinandersetzung von bemerkenswerter Härte eingegangen. Besonders auf die harten Angriffe von van Laar [13, 14] sei in diesem Zusammenhang hingewiesen. Maßgebend hierfür dürfte vor allem die Tatsache gewesen sein, daß beide Autoren von der Richtigkeit ihrer Ansichten in ungewöhnlicher Weise überzeugt waren.

In diesem Zusammenhang verdient es Beachtung, daß bei Moelwyn - Hughes [15] auf die prinzipielle Vereinbarkeit beider Vorstellungen hingewiesen wird. Betrachtet man die Wechselwirkungskräfte in Mischungen als diffuse, im Wesentlichen physikalische Kräfte, so führt dies auf die von van Laar eingeführte Interpretation der Exzessgrößen über van der Waals-Kräfte. Sieht man diese Kräfte jedoch als für die Mischungspartner spezifische, evtl. gerichtete Kräfte an, so führt dies zu den Grundvorstellungen von Dolezalek.

Gleichwohl war es in der Zeit nach Dolezalek üblich, durch experimentelle Untersuchungen Widersprüche in seiner Theorie aufzudecken. Solche wurden auch gefunden, und in diesem Zusammenhang ist es besonders die Arbeit von Weißenberger und Schuster [16], welche zur Widerlegung der Ansichten von Dolezalek gedacht war. Beim heutigen Stande der Messungen könnte derselbe Gedankengang geradezu als Bestätigung dieser Anschauungen gelten.

Wenn Assoziate zwischen den Mischungspartnern zu den Abweichungen von der Idealität führen, so sollten auch solche Fälle denkbar sein, in denen Assoziate AB_2, AB_3 und ähnliche zu entsprechenden Effekten auf Dampfdruck und Aktivität führen. Da die Autoren solche Verbindungen in binären Mischungen gefunden hatten, lag dieser Gedanke besonders nahe. Rechnet man diesen Fall nach der Methode von Dolezalek durch, so ergeben sich Modelle von Dampfdruck- bzw. Aktivitätskurven, welche die Raoult-Gerade schneiden, also dem sogenannten ungewöhnlichen Typ angehören. Da die Dampfdruckkurven diese Schnittpunkte nicht zeigten, mußte die Betrachtungsweise von Dolezalek als ungeeignet angesehen werden.

Inzwischen hat sich gezeigt, daß Schnittpunkte der Aktivitätskurve mit der Raoult-Geraden nicht selten vorkommen. Eine Zusammenstellung der bekannt gewordenen Fälle gibt die folgende Tabelle. Man kann daher nicht mehr durch die Vorstellung höherer Assoziate die Ansichten von Dolezalek generell widerlegen. Es dürfte sogar umgekehrt der Schluß naheliegen, daß die Existenz solcher Kurven die Vorstellungen Dolezaleks stützen könnte. Zumindest wäre man in der Lage, den Verlauf solcher ungewöhnlicher Kurven mit Hilfe von nur zwei Konstanten zu erklären.

Bei Schmahl und Sieben [17] wurde zur Erklärung besonders stark durchhängender Aktivitätskurven die Möglichkeit erwogen, den Kurvenverlauf durch die Existenz höherer Assoziate zu erklären. Dabei ergab sich auch die Tatsache der Überschneidung von Raoult-Gerade und Aktivitätskurve, sowie in bestimmten Fällen die Möglichkeit eines zweiten Raoult-Bereiches. Verwandt mit solchen Vorstellungen ist auch der bei H. Schenck zu findende Begriff der freien Gehalte [18].

In Fortsetzung dieser Gedankengänge soll nun versucht werden, auf breiterer rechnerischer Basis den Verlauf von Aktivitätskurven bei Anwesenheit höherer Assoziate zu diskutieren und die Folgerungen aus diesem Konzept aufzuzeigen.

Die Voraussetzungen für die Betrachtung der Aktivitätskurven folgen in den Grundzügen den bei Dolezalek sowie Schmahl und Sieben angegebenen Gedankengängen.

1.) Die Exzessgrößen einer binären Mischung aus den Teilchen A und B seien im Wesentlichen durch die Entstehung eines Assoziates

$$A_x B_y$$

verursacht, mit x, y, aus der Menge der natürlichen Zahlen. Andere Effekte, wie z. B. der Einfluß der Ionenradien, die Änderung der Bänderstruktur bei Legierungen usw. seien dagegen vernachlässigbar klein. Auch sollen die Mischungen in fester Phase nur als normale Substitutionsmischkristalle vorliegen. Einlagerungen oder Zwischengitterplätze sollen hier ausgeschlossen werden. Die bei Dolezalek aufgestellte Forderung,

Systeme mit ungewöhnlichem Verlauf der Aktivitätskurve

System	Bedingungen	Schnittpunkt	Zitat
Ag - Al	flüssig 1100 °K	$N_{Al} = 0,5$	20
Ag - Pd	fest 923-1023 °K	$N_{Pd} = 0,4$	1
Au - Pd	fest 973 °K	$N_{Pd} = 0,48$	5
Bi - Cd	flüssig 773 °K	$N_{Bi} = 0,55$ $N_{Cd} = 0,66$	29
Co - Pd	fest 1273-1473 °K	$N_{Co} = 0,45$	21
Cu - Pt	fest 923 °K	$N_{Pt} = 0,67$	22
Cu - Zn	flüssig 1200 °K	$N_{Zn} = 0,7$	23
Fe - Ni	fest 1173 °K	$N_{Fe} = 0,33$	28
Ni - Pd	fest 1173 °K	$N_{Ni} = 0,55$	24
	fest 1273-1473 °K	$N_{Ni} = 0,52$	21
Sb - Zn	unterkühlt flüssig 823 °K	$N_{Zn} = 0,66$	25
Na - Tl	flüssig 648 °K	$N_{Na} = 0,88$	26
Fe_2O_3-Rh_2O_3	fest 923-1023 °K	$N_{Rh_2O_3} = 0,67$	5
Co_3O_4-Fe_3O_4	fest 1473 °C	$N_{Co_3O_4} = 0,43$	27

alle Mischungen verhielten sich exakt ideal und Abweichungen davon seien nur durch Assoziierungen bedingt, wird also aufgegeben. An ihre Stelle tritt der Versuch, die Exzessgrößen wenigstens zum wesentlichsten Teil aus der Existenz von Assoziaten zu erklären.

Daß sich in binären Mischungen Assoziate bilden können, war nie bestritten worden. Es ist auch mancher überraschende Fall einer Assoziatbildung beobachtet worden, so z. B. zwischen Trinitrobenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen [19], so daß die Voraussetzung von daher gesichert erscheint. In wieweit die Vorstellung wirklich zur Deutung von Aktivitätskurven brauchbar ist, muß der praktische Erfolg zeigen.

2.) Das Assoziat A_xB_y sei das stabilste und vorherrschende in der Mischung. Andere Assoziationen sollen dagegen vernachlässigbar sein. Auch soll vor allem die Bildung aus den freien A und B direkt erfolgen. Demnach läßt sich ein Bildungsgleichgewicht formulieren

$$x\ A + y\ B \rightleftarrows A_xB_y$$

Dieses Gleichgewicht ist nicht statisch, sondern wie alle chemischen Gleichgewichte dynamisch anzusehen. Es stellt die ständige Bildung und den damit konkurrierenden Zerfall von Assoziateinheiten dar. Diese liegen also nicht als auf die Dauer beständige Moleküle vor, sondern als vorübergehend auftretende und wieder zerfallende Einheiten.

Da in einem kristallisierten Festkörper eine ausreichende Beweglichkeit der Gitterbausteine nicht gegeben ist, läuft die obige Vorstellung von einem dynamischen Gleichgewicht auf die Annahme zeitweilig auftretender Bindungen zwischen Gitterbausteinen hinaus. Die gesamten Exzessfunktionen werden also nicht gleichmäßig über den ganzen Kristall ausgebreitet, sondern sollen durch wenige starke, aber rasch ihren Platz wechselnde Bindungen bewirkt sein. Der einheitliche Zustand des Kristalls wird in eine Vielzahl von "Grenzstrukturen" aufgelöst.

Der Ausschluß von anderen Gleichgewichten als dem oben an-

gegebenen bedeutet vor allem den Ausschluß von Stufengleichgewichten sowie von Eigenassoziationen. Gleichgewichte von der Form

$$A_xB_y \rightleftharpoons A_xB_{y-1} + B \rightleftharpoons A_xB_{y-2} + 2\,B \rightleftharpoons \ldots$$

$$A_n \rightleftharpoons n\,A$$

$$(A_xB_y)_n \rightleftharpoons n(A_xB_y)$$

sollen also vernachlässigbar sein. Diese Voraussetzungen dürften in einem festen Körper denkbar sein. In einem festen Kristall, dessen Beschaffenheit durch Grenzstrukturen mit wechselnden Bindungsverhältnissen beschrieben wird, sollten Stufengleichgewichte weniger anzunehmen sein als in Flüssigkeiten, in welchen ja individuelle molekülähnliche Assoziateinheiten vorkommen könnten. Da jedoch Flüssigkeiten in der Nähe ihres Schmelzpunktes im Allgemeinen als quasikristallin betrachtet werden können [30], dürften auch in flüssigen Legierungen die genannten Gleichgewichte weitgehend ausgeschlossen werden können.

Es wäre zwar möglich, durch entsprechenden Aufwand an Rechenhilfsmitteln auch Fälle mit Stufengleichgewichten und Eigenassoziationen zu behandeln. Der numerische Erfolg solcher Unternehmungen erscheint jedoch fragwürdig. Durch ein zweites Assoziat würden ja zwei weitere Konstanten in die Betrachtung eingeführt. Durch jeden adäquaten mathematischen Ausdruck lassen sich aber mit mehreren Konstanten fast alle praktisch vorgefundenen Aktivitätskurven befriedigend darstelle und daher würde eine Behandlung mit mehreren Assoziaten nicht besonders beweiskräftig sein.*) Gelingt es hingegen, mit nur einem Assoziat den Kurvenverlauf zu deuten, so dürfte dies die befriedigendere Lösung darstellen.

Rechnerische Entwicklung

Durch die Entstehung des Assoziates werden die Teilchenzahlen und die Teilchenkonzentrationen in der Mischung verändert. Es ist daher zwischen der konventionellen analytischen

*) In manchen Fällen kann dagegen die Behandlung mit Stufengleichgewichten zwingend sein (vgl. [31]).

Teilchenzahl, wie sie aus dem Ansatz der Mischung hervorgeht, und der wahren Teilchenkonzentration, wie sie im Gleichgewicht vorliegt, zu unterscheiden.

Es sei Teilchenzahl lt. Einwaage = n_A, n_B (in Molen),
wahre Teilchenzahl im Gleichgewicht = n_A', n_B' (in Molen),
Zahl der Mole Assoziat = ν,
Konzentration der Teilchen lt. Einwaage
(analytischer, konventioneller Molenbruch) $N = n/\Sigma n$,
Konzentration der Teilchen im Gleichgewicht
(wahrer Molenbruch) $N' = n'/\Sigma n'$.

Es ist

$$n_A' = n_A - x \cdot \nu \qquad n_B' = n_B - y \cdot \nu$$

Die gesamte Teilchenzahl im Gleichgewicht wird

$$\begin{aligned}\Sigma n' &= n_A' + n_B' + \nu \\ &= n_A - x\nu + n_B - y\nu + \nu \\ &= n_A + n_B - (x + y - 1)\nu \\ &= n_A + n_B - k\nu \qquad \text{mit } k = x + y - 1\end{aligned}$$

Setzt man fest, daß stets $n_A + n_B = 1$, eine Bedingung, die man stets einhalten kann, so vereinfacht sich der Ansatz zu

$$\Sigma n' = 1 - k\nu;$$

Das Konzentrationsmaß ergibt sich dann im Sinne eines Atom- oder Molenbruches zu

$$N = n/\Sigma n$$

$$N_A' = \frac{N_A - x\nu}{1 - k\nu}; \qquad N_B' = \frac{N_B - y\nu}{1 - k\nu}; \qquad \text{(I abc)}$$

$$N_{Ass}' = \frac{\nu}{1 - k\nu};$$

Rechnet man die Formeln I bei vernachlässigter Dissoziation durch, so erhält man Kurvenzüge, wie sie bei Schmahl und Sieben [17] angegeben sind und in Bild 2 dargestellt werden. Dort ist ebenfalls schon gezeigt, wie sich diese Kurven bei

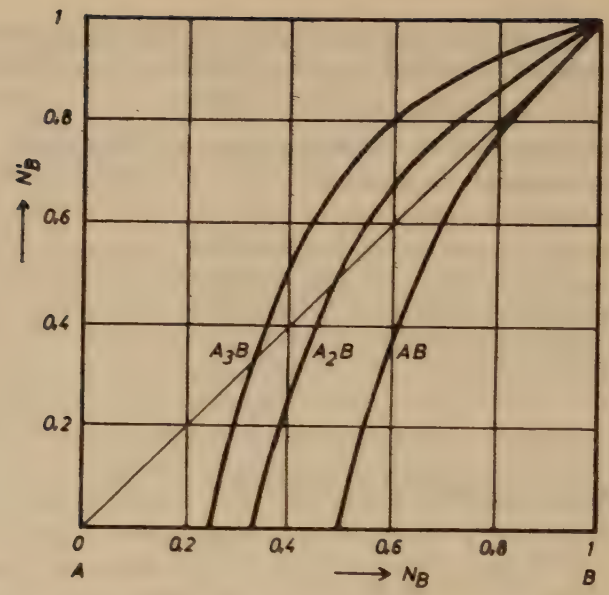

Bild 2: Wahrer Molenbruch N_B' in Abhängigkeit vom analytischen Molenbruch N_B bei vernachlässigter Dissoziation

Berücksichtigung der Dissoziation an reale Formen von Aktivitätskurven angleichen.

Für Systeme, welche im Rahmen der Voraussetzungen dieser Betrachtung liegen, sollten nun die Größen N_A', N_B' näherungsweise gleich den Aktivitäten der Komponenten sein, bezogen auf die reinen Mischungspartner. Es wurde ja angenommen, daß außer der Assoziation keine wesentlichen Abweichungen von der Idealität vorhanden sein sollten. Demzufolge müßte die Aktivitätskurve mit der Raoult-Geraden näherungsweise zusammenfallen, wenn keine Assoziate auftreten. Jede größere Abweichung davon wäre in einer Änderung der Teilchenkonzentration zu suchen und durch diese gegeben. Die umgerechneten Konzentrationen N' wären also näherungsweise den Aktivitäten gleichzusetzen, und die Kurven für die Größen N' würden nicht nur formal wie Aktivitätskurven verlaufen, son-

dern diese in den angegebenen Grenzen selbst darstellen.

Man setzt also unter den eingeführten Voraussetzungen

$$a \approx N'$$

Die Aktivitätskoeffizienten $f = a/N$ sind nun leicht zugänglich und wären im Rahmen der vorliegenden Betrachtung zu schreiben als

$$f = a/N = N'/N$$

Da diese Formulierung den Gang der Berechnungen jedoch weniger übersichtlich gestaltet, wurde allgemein mit a bzw. N' gerechnet.

Folgerungen aus der Modellvorstellung

Ungewöhnliche Aktivitätskurven zeichnen sich durch einen Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden aus. Die Abszisse dieses Punktes wird mit N^* bezeichnet. Für den Fall eines solchen Schnittpunktes gilt

$$N_A = N_A' = N_A^*$$

und gleiches für die Komponente B. Mit Hilfe der Formeln I erhält man

$$N_A^* = \frac{N_A^* - x\nu}{1 - k\nu}$$

$$N_A^* - N_A^* k\nu = N_A^* - x\nu$$

$$N_A^* = \frac{x}{k};$$

$$N_B^* = \frac{y}{k};$$

Die Lage des Schnittpunktes ergibt sich also nur aus den Indizes des Assoziates. Alle übrigen Parameter, insbesondere die Dissoziationskonstante, haben darauf keinen Einfluß.

Da $k = x + y - 1$, ist stets N^* zwischen 0 und 1, wenn x oder bzw. und $y > 1$. Es muß also $x > 1$ sein, wenn in N_B' ein Schnittpunkt vorliegt. Ebenso muß $y > 1$ sein, wenn in N_A'

ein Schnittpunkt auftreten soll. Die Lage des Schnittpunktes und die "Formel" des Assoziates stehen also unter den eingeführten Voraussetzungen in unmittelbarem Zusammenhang.

Für den Sonderfall x oder y = 0 sollte man nach Dolezalek positiv von der Idealität abweichende Dampfdruckkurven erwarten. Dies dürfte auch zutreffen, denn bei der Verdünnung eines assoziierenden Stoffes wird die Dissoziation gefördert, und die Teilchenzahl steigt über diejenige im reinen Stoff an. Für diesen Fall ist jedoch der Ansatz I nicht brauchbar, denn schon im reinen Stoff wäre die Größe n' durch Assoziation verändert. Bei der Betrachtung ungewöhnlicher Aktivitätskurven kann jedoch eine Diskussion reiner AA- oder BB-Assoziate zunächst ausgeschlossen werden. Auch Gleichgewichte vom Typ

$$(AB)_x \rightleftharpoons x\ AB$$

sollen nicht betrachtet werden. Diese könnten zwar ebenfalls ungewöhnliche Aktivitätskurven verursachen, fallen jedoch unter die weiter oben ausgeschlossenen Stufengleichgewichte.

In der folgenden Tabelle ist die Lage der Schnittpunkte für verschiedene Assoziierungen angegeben.

Formel	AB	A_2B	A_3B	A_2B_5	$(AB)_2$	$(AB)_3$
k	1	2	3	6	3	5
N_A^*	1	1	1	0,333	0,666	0,6
N_B^*	1	0,5	0,333	0,833	0,666	0,6

Als erste Folgerung ergibt sich daher, daß die Lage des Schnittpunktes von der Assoziatformel abhängt und diese auch zu bestimmen gestattet. Insbesondere tritt dann kein Schnittpunkt auf, wenn mit der Formel AB zu rechnen ist. Damit ist die Bedingung für das Erscheinen ungewöhnlicher Aktivitätskurven ermittelt:

1) Ungewöhnliche Aktivitätskurven treten dann auf, wenn mit einer Mischung aus A und B ein Assoziat A_xB_y mit Indizes x und (oder) y > 1 im Gleichgewicht steht. Die Lage des Schnitt-

punktes hängt nur von den Indizes des Assoziates ab.

In allen realen Fällen ist für das Assoziat eine Dissoziationskonstante D anzusetzen. Diese kann berechnet werden aus

$$D = \frac{(N_A')^x (N_B')^y}{N'_{Ass}}$$

Mit den Formeln I erhält man daraus

$$D = \frac{(N_A - x\nu)^x (N_B - y\nu)^y}{\nu(1 - k\nu)^k} \qquad \text{(II)}$$

Dieser Ausdruck wird umgeformt und z. B. nach N_A differenziert.

$$D\,\nu(1 - k\nu)^k = (N_A - x\nu)^x (N_B - y\nu)^y$$

$$D\left[\frac{d\nu}{dN_A}(1 - k\nu)^k + k\nu(1 - k\nu)^{k-1}\left(-k\frac{d\nu}{dN_A}\right)\right] =$$

$$x(N_A - x\nu)^{x-1}(N_B - y\nu)^y\left(1 - x\frac{d\nu}{dN_A}\right) +$$

$$y(N_A - x\nu)^x(N_B - y\nu)^{y-1}\left(-1 - y\frac{d\nu}{dN_A}\right) \qquad \text{(III)}$$

Da in den reinen Stoffen kein Assoziat A_xB_y vorliegen kann, so wird für $N_A = 0$ und für $N_B = 0$ auch $\nu = 0$. Damit ergibt sich aus der differnzierten Formel III

a) $N_A = 0$, $x > 1$, daher auch $k > 1$

$$D\frac{d\nu}{dN_A} = 0$$

b) $N_B = 0$, $y > 1$, daher auch $k > 1$

$$D\frac{d\nu}{dN_A} = 0$$

Trägt man also ν gegen N_A auf, so würden in den genannten Fällen die Randsteigungen gleich Null. Dieses Ergebnis kann

in die nach N_A differenzierte Formel Ia und Ib eingesetzt werden. Man erhält

$$\frac{dN_A'}{dN_A} = \frac{(1 - x\frac{d\nu}{dN_A})(1 - k\nu) + k\frac{d\nu}{dN_A}(N_A - x\nu)}{(1 - k\nu)^2}$$

Bei $N_A = 0$, $\nu = 0$ und $d\nu/dN_A = 0$ wird

$$dN_A'/dN_A = 1$$

Bei $N_B = 0$, $\nu = 0$ und $d\nu/dN_A = 0$ erhält man ebenso

$$dN_B'/dN_A = -1$$

Damit ergibt sich als zweite Folgerung aus dem Assoziatmodell:

2) Tritt ein Assoziat A_xB_y in einer binären Mischung auf, so ist in der Aktivitätskurve für A bei $N_A = 0$ die Randsteigung = 1, wenn $x > 1$. In der Kurve für B ist die Randsteigung =-1 wenn $y > 1$. In diesen Fällen weisen die Aktivitätskurven keinen Henry-Bereich auf, sondern zwei Raoult-Bereiche.

Zwischen dem Auftreten eines zweiten Raoult-Bereiches und dem Schnittpunkt in Aktivitätskurven besteht also ein Zusammenhang derart, daß bei $x > 1$ ein zweiter Raoult-Bereich in a_A und ein Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden in a_B auftritt. Ebenso ist bei $y > 1$ in a_B ein zweiter Raoult-Bereich und in a_A ein Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden. Ein Schnittpunkt in der einen Kurve bedingt einen zweiten Raoult-Bereich in der anderen Kurve.

Falls man den Übergang von den N' in den Formeln I zu den Aktivitäten vollzieht, wäre nun die Frage der Integrierbarkeit nach Gibbs - Duhem zu diskutieren. Aktivitätskurven sollten ja nach der Formel

$$\Sigma N_i \, d\ln a_i = 0$$

in der Weise zusammenhängen, daß sich die eine nach den be-

kannten Integrationsverfahren aus der anderen erhalten läßt.

Für die Größen N' ergibt sich zunächst als Besonderheit, daß auch ohne Integration die eine aus der anderen zu berechnen ist. Aus N_A' und N_A kann ja ohne weiteres der Wert ν errechnet werden

$$\nu = \frac{N_A - N_A'}{x - kN_A'} \quad .$$

Setzt man diesen Wert in die Formel für N_B' ein, so erhält man dieses direkt.

Das Ergebnis dieser Umrechnung wird, wie man an praktischen Beispielen zeigen kann, im Allgemeinen recht gut mit dem Ergebnis der Gibbs-Duhem-Integration übereinstimmen (Bild 3). Besonders bei sehr kleinen Dissoziationskonstanten macht sich jedoch eine deutliche Abweichung bemerkbar (Bild 4).

Bei der Integration entsteht ein weiteres Problem aus der Frage, ob in der gemessenen Aktivitätskurve ein Henry-Bereich vorliegt oder ein zweiter Raoult-Bereich. Üblicherweise wird ja jede Aktivitätskurve, wenn nicht eindeutige experimentelle Befunde dagegen sprechen, bei geringen Konzentrationen des Gelösten im Sinne eines Henry-Bereiches extrapoliert. Diese Extrapolation liefert bei der Integration nach der Formel

$$\log f_A = -\int \frac{N_B}{N_A} \, d \log f_B$$

einen konstanten Anfangswert $\log f_o$.

Aus der Modellbetrachtung geht jedoch hervor, daß ein Henry-Bereich nicht notwendigerweise vorhanden sein muß, und daher ist die Extrapolation der Meßwerte zwar allgemein gebräuchlich, jedoch nicht notwendigerweise richtig. Insbesondere bei kleinen Dissoziationskonstanten, welche im Bereich geringer Konzentrationen des Gelösten eine sehr geringe Aktivität des Gelösten bewirken, kann außerdem der zweite Raoultbereich so klein sein, daß aus den Meßwerten eine Extrapolation in einen Henry-Bereich naheliegt. Um jedoch größere Fehler in der durch die folgende Integration zu ermittelnden Gegenak-

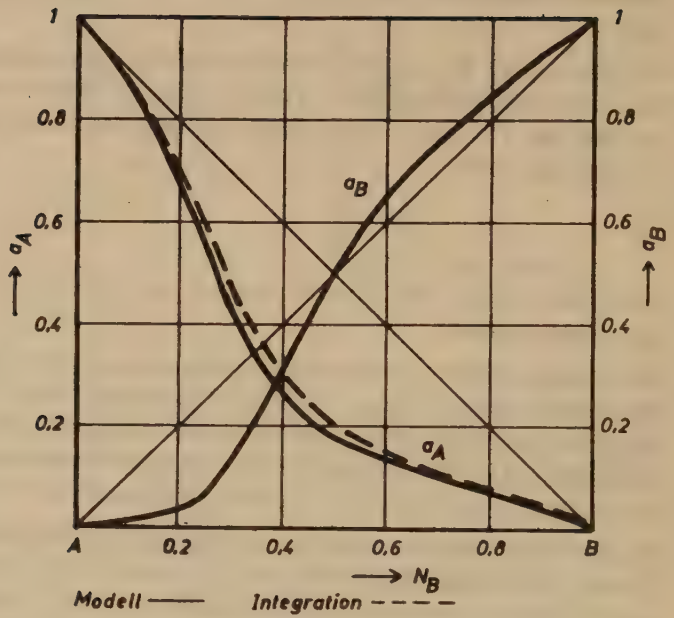

Bild 3: Vergleich der Integrationsergebnisse nach Gibbs - Duhem für a_A mit der Modellrechnung für das Assoziat A_2B bei D = 0,05

tivität auszuschließen, müßte der Henry-Bereich experimentell nachgewiesen werden. Dies ist mit den üblichen Meßverfahren kaum möglich, und man müßte die Entwicklung spezieller meßtechnischer Verfahren fordern, welche den Verlauf der Aktivitätskurven bei großer Verdünnung zu bestimmen erlaubten.

Versucht man, einen exakten Beleg für oder gegen die Integrierbarkeit zu bringen, so wäre zunächst die Ableitung der Integrationsformeln zu betrachten. Hier tritt der Ausdruck

$$\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta n_A} \right)_{n_B, P, T}$$

auf, welcher nicht mehr erlaubt scheint, wenn sich zwischen

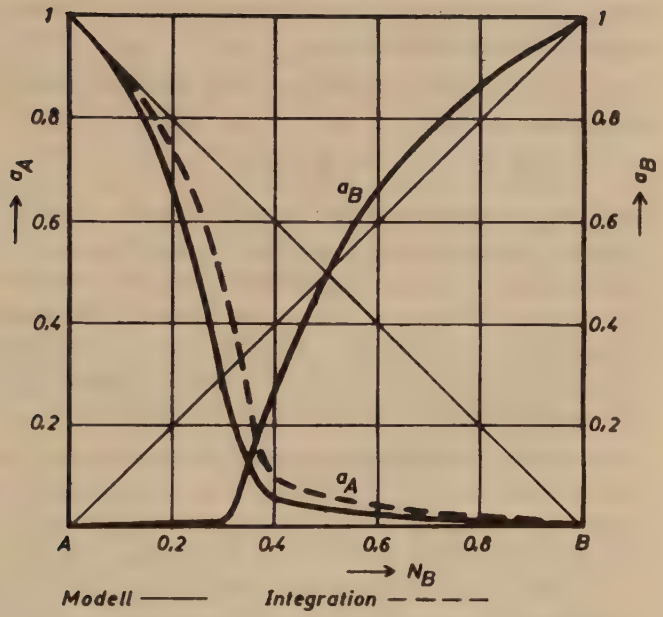

Bild 4: Vergleich der Integrationsergebnisse nach Gibbs - Duhem für a_A mit der Modellrechnung für das Assoziat A_2B bei D = 0,001

den Mischungspartnern Assoziate bilden. Die Bedingung, n_B konstant zu halten, während sich n_A ändert, läßt sich nicht mehr erfüllen. Bei einer Zugabe von A wird sich ja stets ein Teil davon mit B umsetzen und somit weder n_A noch n_{Ass} konstant bleiben können. Somit ist n_B nicht mehr unabhängige Variable.

Aber auch die für das Assoziatmodell abgeleiteten Formeln könnten einen Beleg für oder gegen die Verträglichkeit des Modells mit der Gibbs - Duhem - Integration erbringen. Zunächst wäre aus den Formeln Ia, Ib der Wert ν zu eliminieren.

Differenziert man den resultierenden Ausdruck nach N_A, so erhält man eine verwickelte Formel, die mit einem entspre-

chend behandelten Gibbs - Duhem - Ansatz zu vergleichen wäre. Dies ist schon im einfachsten Fall eines AB - Assoziates kaum durchführbar.

Bedenkt man jedoch, daß sich das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\Sigma x_i \ln a_i = C \qquad \Sigma x_i \, d\ln a_i = 0$$

mit x_i = Indizes des Assoziates schreiben läßt, und vergleicht man diesen Ausdruck mit der Integrationsformel nach Gibbs - Duhem, so erkennt man ihre Unvereinbarkeit. Es sind ja für die x_i über den ganzen Mischungsbereich konstante Werte zu setzen, während die N_i zwischen den Grenzen null und eins variabel sind. Eine Übereinstimmung beider Formeln könnte also höchstens zufällig sein.

Die Unvereinbarkeit des Assoziatmodells mit dem Integrationsverfahren nach Gibbs - Duhem ist darüberhinaus verständlich, denn sie berücksichtigt ja bei der praktischen Durchführung nur eine binäre Mischung. Durch das Auftreten des Assoziates ist die Mischung jedoch ternär geworden und daher auf die gewohnte einfache Weise nicht mehr integrierbar.

Obgleich also die Integration der nach dem Assoziatmodell berechneten Kurven nicht exakt zur entsprechenden Gegenkurve führen kann, so ist sie doch in den meisten Fällen näherungsweise richtig. Aber auch bei numerischen Abweichungen liefert die Integration überraschenderweise über den allgemeinen Kurvenverlauf richtige Angaben. Diese Angaben decken sich mit den unter 2.) aus dem Assoziatmodell abgeleiteten Ergebnissen.

Enthält die Kurve $a_A = f(N_A)$ einen Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden, so ist der Aktivitätskoeffizient

$$f_A = a_A / N_A$$

zunächst kleiner, am Schnittpunkt gleich und danach größer als eins. In der abgewandelten Integrationsformel

$$\Sigma N_i d\ln f_i = 0$$

wird also f_A zunächst steigen bis zum Wert eins am Schnitt-

punkt; $d\ln f_A$ ist also positiv. Nach Durchlaufen des Schnittpunktes wird f_A zunächst noch steigen, muß aber bei $N_A \to 1$ wieder abnehmen, weil ja bei $N_A = 1$ auch $a_A = 1$. Gegen Ende der Aktivitätskurve wird daher $d\ln f_A$ negativ sein.

Bei der Integration tritt unter dem Integral ein negatives Vorzeichen auf. Daher wird $d\ln f_B$ bei kleinen Werten von N_A, entsprechend großen Werten von N_B, zunächst abnehmen, später aber zunehmen. Der Wert f_B wird daher von eins her kleiner, später jedoch wieder anwachsen. Das bedeutet, daß die Aktivitätskurve konkav zur Abszisse bei $N_B \to 0$ einläuft. Es tritt also kein Henry-Bereich auf.

Liegen umgekehrt in einer Aktivitätskurve zwei Raoult-Bereiche vor, so ergibt die analoge Überlegung, daß die Gegenkurve nun einen Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden besitzen muß. Es ergibt sich also als dritte Folgerung aus dem Assoziatmodell:

3) Das Assoziatmodell ist mit der Gibbs-Duhem-Integration für eine binäre Mischung nicht exakt vereinbar. Sie liefert aber dennoch numerisch angenäherte, qualitativ mit der Modellbetrachtung übereinstimmende Resultate. Ein Schnittpunkt in $a_A = f(N_B)$ bedingt einen zweiten Raoult-Bereich in $a_B = f(N_B)$ und umgekehrt.

Schließlich ergibt sich aus dem Assoziatmodell, daß die Mischungsenthalpie einer binären Mischung als Bildungswärme des Assoziates angesehen werden kann. Diese sollte daher eine lineare Funktion der Größe ν, der Anzahl der Mole Assoziat, darstellen. Aus dem Anstieg der Geraden könnte eine Bildungswärme für das Assoziat abgeleitet werden.

Abschließend sei nochmals betont, daß die vorliegenden Schlußfolgerungen sich auf bestimmte Voraussetzungen stützen, wie z. B. die Abwesenheit größerer Effekte aus unterschiedlichen Ionenradien. Diese Voraussetzungen werden im Einzelfall nicht unbedingt gegeben sein, weshalb nicht jede binäre Mischung zwingend mit Hilfe des Assoziatmodells ge-

deutet werden muß. Nicht selten werden jedoch die Voraussetzungen erfüllt sein, so daß eine solche binäre Mischung auch mit gutem nummerischem Erfolg beschrieben werden kann.

Diskussion der Ergebnisse

Die Nützlichkeit des Modellansatzes läßt sich an Hand der entwickelten Folgerungen prüfen. Zunächst fällt auf, daß das Assoziatmodell bisher der einzige Ansatz ist, welcher die Möglichkeit eines Schnittpunktes zwischen Aktivitätskurven und Raoult-Gerade und ebenso die Möglichkeit eines zweiten Raoult-Bereiches erkennen läßt. Kurven mit den genannten Erscheinungen sind in neuerer Literatur nicht selten zu finden.*)Auch wird die gegenseitige Abhängigkeit von Schnittpunkt und zweitem Raoult-Bereich dargelegt, wie sie auch aus der gewöhnlich angewendeten Integration nach Gibbs - Duhem hervorgeht. Die nachfolgende statistische Behandlung des Problems der ungewöhnlichen Aktivitätskurven wird einen weiteren Ansatz liefern, dessen Folgerungen mit den aus dem Assoziatmodell erhaltenen übereinstimmen.

Will man aus der Lage des Schnittpunktes die Formel des Assoziates ableiten, so ist zunächst zu bedenken, daß aus

$$N_A^* = \frac{x}{x + y - 1}$$

nicht direkt die Indizes des Assoziates hervorgehen, sondern nur eine Beziehung zwischen den beiden Indizes hergestellt wird. Aus dieser Beziehung erhält man die Indizes, wenn man z. B. die Bedingung der Ganzzahligkeit hinzuzieht. Außer der einfachsten Lösung sind jedoch immer weitere Lösungen mit größeren Indizes denkbar. Um hier eine genaue Auswahl zu treffen, müßten noch die Bedingungen wie z. B. die Steigung der Aktivitätskurve im Schnittpunkt hinzugezogen werden. Es erscheint jedoch einfacher, zunächst mit der kleinsten Assoziatformel zu rechnen und diese nur dann zugunsten einer größeren aufzugeben, wenn der Verlauf der gemessenen Aktivitätskurven dies notwendig macht.

*) vgl. Seite 8

In diesem Zusammenhang ist weiter zu bedenken, daß die Lage des Schnittpunktes aus der gemessenen Aktivitätskurve stets mit einem Fehler behaftet erhalten wird. Nimmt man z.B. an, daß eine Aktivitätskurve auf etwa 3% genau bekannt ist, so wird sich auch die Lage des Schnittpunktes nur innerhalb einer Toleranz von ± 3% angeben lassen. Des weiteren können die in den Voraussetzungen ausgeschlossenen Effekte zweiter Ordnung, die Beteiligung weiterer Gleichgewichte usw. innerhalb geringer Grenzen die Lage des Schnittpunktes beeinflussen.

Diese Schwankungsbreite in der Lage des Schnittpunktes wurde insofern berücksichtigt, als z. B. ein experimenteller Schnittpunkt bei $N^* = 0{,}48$ in der Auswertung stets als $N^* = 0{,}5$ angesetzt wurde. Da dieser Wert sich als Quotient kleiner ganzer Zahlen schreiben läßt, dürfte er eher zu einer brauchbaeren Assoziatformel führen. Der Wert $N^* = 0{,}48$ würde im Gegensatz dazu zu den unwahrscheinlich großen Indizes $A_{12}B_{14}$ für das Assoziat führen.

Der weitere Vergleich gemessener Aktivitätskurven mit der Modellrechnung wird durch einige Schwierigkeiten sehr behindert. Einmal ist für fast alle binären Mischungen nur eine Aktivitätskurve gemessen worden. Die Gegenaktivität wird durch Integration nach Gibbs - Duhem errechnet. Es ist jedoch gezeigt worden, daß dieses Verfahren nicht exakt mit der Modellbetrachtung in Einklang ist. Will man also aus einer Aktivitätskurve und der berechneten Gegenaktivität eine Dissoziationskonstante im Sinne der Modellbetrachtung errechnen, so wird diese nicht mit aller Genauigkeit erhalten werden können.

Die andere Schwierigkeit ist im Rechengang zu sehen. Es wäre ja prinzipiell möglich, aus nur einer Aktivitätskurve auf Grund der Modellbetrachtung sowohl die Konzentration des Assoziates als auch die N'-Kurve für den anderen Mischungspartner zu errechnen. Wegen des Ausdrucks

$$\nu = \frac{N_A - a_A}{x - k a_A}$$

ist sowohl im Zähler als auch im Nenner eine Differenz

zwischen fehlerbehafteten Zahlen zu bilden. Es entsteht eine meist nur relativ kleine Differenz, deren Fehlerhaftigkeit bis zu 50% betragen kann. Demzufolge sind alle weiteren Rechenergebnisse ebenso fehlerhaft und kaum zu gebrauchen. Um mit befriedigender Genauigkeit Rechnungen nach dem Modell durchführen zu können, wäre eine Genauigkeit der Aktivitätswerte von ± 1 % noch nicht voll ausreichend, da die Differenzen zwischen N und a häufig nur ca. 0,1 betragen. Bei einem Fehler von 1% auf den Aktivitätswert würde dies schon etwa 10% Fehler auf die Differenz bedeuten.

Die meisten Aktivitätskurven von Legierungen oder Oxidmischungen sind jedoch nicht auf ± 1%, sondern nur auf mehrere Prozent genau. Daher ist eine exakte Durchrechnung des Modells an Hand dieser Werte nur mit Vorbehalten nützlich.

Ähnliche Probleme, welche bei der analogen kalorimetrischen Betrachtung flüssiger Mischungen bei Fr. Becker [31] auftraten, konnten durch die Entwicklung einer Meßmethode mit weit größerer Genauigkeit beseitigt werden. Da ein solcher experimenteller Fortschritt bei der Messung der Aktivitätskurven von Legierungen und Oxidmischungen noch nicht abzusehen ist, kann eine Durchrechnung nur die Verträglichkeit des Modells mit der Erfahrung zeigen, nicht jedoch seine Gültigkeit oder Ungültigkeit erweisen.

Um diesen Schwierigkeiten nach Möglichkeit aus dem Wege zu gehen, wurde ein zwar mühsamer, doch für den Wert der Modellvorstellung eher repräsentativer Weg eingeschlagen.

Aus dem Schnittpunkt der Aktivitätskurve wurde zunächst die voraussichtliche Formel für das Assoziat ermittelt. Mit dieser Formel wurde dann die Dissoziationskonstante allgemein formuliert und durch Einsetzen verschiedener Konstanten diejenige ermittelt, welche dem beobachteten Kurvenverlauf am Besten entspricht. Durch dieses Vorgehen machen sich die Meßfehler nur als solche bemerkbar, nicht jedoch in gesteigerter Form über Differenzen und Quotienten.

Es wird sich zeigen, daß nach diesem Verfahren trotz aller

Vorbehalte die gemessenen Aktivitäskurven und auch die Mischungsenthalpien mit befriedigender Genauigkeit nur aus einer Assoziatformel und einer Dissoziationskonstanten erklärt werden können. Darüberhinaus umfaßt diese Betrachtungsweise entsprechend der Zielsetzung die ungewöhnlichen Aktivitätskurven. Sie zeigt, daß diese nicht durch eine Änderung in den Wechselwirkungseffekten entstehen, sondern durch die Wechselwirkung zwischen A und B direkt ableitbar sind. Es genügt, die Wechselwirkung nicht nur zwischen einem A und einem B zu betrachten, sondern in ihrer Gesamtheit und man wird ohne weiteres auf ein assoziatähnliches Modell geführt. Dieses liefert die Deutung der sogenannten ungewöhnlichen Aktivitätskurven, ohne auf eine Änderung in der Wechselwirkungsenergie zurückzugreifen.

Schließlich kann auch die Mischungsenthalpie über den Wert ν mit dem Verlauf der Aktivitätskurve in Zusammenhang gebracht werden. Es wird sich zeigen, daß die Aktivitätskurven und die Mischungsenthalpien von binären Mischungen mit Hilfe dieses Modells unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen befriedigend verstanden werden können. Die dabei angenommenen Assoziate führen häufig unter anderen Bedingungen zur Ausbildung von Überstrukturen oder Verbindungen im Phasendiagramm, oder es wird doch wenigstens eine Nahordnung in den Mischungen festgestellt.

Im Anschluß an die statistische Betrachtung soll die Anwendbarkeit dieser Vorstellung, ebenso wie die Brauchbarkeit des statistischen Modells an einigen Beispielen geprüft werden.

Die statistische Näherung

Der quasichemische Ansatz

Neben der Möglichkeit, den Verlauf ungewöhnlicher Aktivitätskurven durch ein Modell unter Verwendung von Assoziaten zu deuten, sollte auch eine statistische Interpretation nach Art der bekannten quasichemischen Näherung möglich sein.

Die Literatur liefert allerdings für diesen Versuch wenig Ermutigung. Es wird immer wieder hervorgehoben, daß Deutungsversuche auf quasichemischer Grundlage zu Exzessfunktionen führen, welche symmetrisch sind zu N = 0,5. Betrachtet man jedoch die Voraussetzungen und die Gedankengänge solcher Berechnungen, so erkennt man sehr wohl die Möglichkeit, auch ungewöhnliche Aktivitätskurven als Spezialfall der quasichemischen Theorie zu behandeln. Die Ergebnisse werden mit der vorangegangenen, als rein chemisch bezeichneten Modellbetrachtung weitgehend in Einklang sein.

Bei der Berechnung von Exzessfunktionen auf quasichemischer Grundlage wird üblicherweise vorausgesetzt

1.) daß alle Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn stattfinden, und daß sich eine weiterreichende Fernwirkung in der Mischung fast nicht mehr bemerkbar macht. Diese Voraussetzung ist sicher nur eine Näherung, welche aber wegen der raschen Abnahme der Wechselwirkungskräfte mit der Entfernung recht gut zu verwenden ist.

2.) daß die Exzessfunktionen davon abhängen, wie oft ein Teilchen A ein Teilchen B zum nächsten Nachbarn hat und umgekehrt, und daß für jeden solchen Fall die gleiche Exzessenergie ausgetauscht wird. Man stellt sich also eine Art Bindung zwischen allen Teilchen vor und nimmt an, daß bei Auflösung einer A-A- und einer B-B-Bindung und der nachfolgenden Herstellung zweier A-B-Bindungen stets die gleiche Exzessenergie auftritt, unabhängig von der übrigen Anordnung der nächsten Nachbarn im Kristall.

Diese Voraussetzung führt zu den üblichen quasichemischen Ansätzen, wird aber häufig nicht explizit als Vorbedingung genannt, wenngleich sie implizit enthalten ist. Es ist jedoch denkbar, daß z. B. infolge von Jahn-Teller-Verzerrungen bestimmte Anordnungen von A zu B besonders begünstigt oder auch besonders ungünstig sind.

3.) daß die auftretenden Effekte ausreichend klein sind, um die statistische Verteilung der Teilchen nicht zu stören (sog. "nullte Näherung") [32]. Die Zahl der Paare A-B soll rein statistisch zu errechnen sein, die Mischungsentropie also von der Idealität fast nicht abweichen. Diese Bedingung ist sicher nur höchst ungefähr erfüllt, denn jede energetische Bevorzugung eines A-B-Paares vor einem A-A- oder B-B-Paar muß sich in einer statistischen Rechnung durch einen entsprechenden Boltzmann-Faktor bemerkbar machen, welcher eine Abweichung von der rein zufälligen Verteilung bewirkt. Nur wenn die Wechselwirkungseffekte hinreichend klein sind, weicht der Boltzmann-Faktor wenig von der Einheit ab, und die Verteilung ist noch näherungsweise zufällig.

Unter diesen Voraussetzungen wird üblicherweise so vorgegangen, daß statistisch die Zahl der Paare A-B pro Mol der Mischung berechnet wird (siehe z. B. [33]). Daraus ergibt sich nach Multiplikation mit einem entsprechenden Energieterm die Mischungsenthalpie. Auch die Aktivitätskoeffizienten lassen sich näherungsweise ermitteln.

Bringt man z. B. ein Teilchen A und ein Teilchen B zu einem Paar A-B zusammen, so ist für die Entfernung der Teilchen aus den reinen Stoffen ein Energiebetrag

$$e_A + e_B$$

aufzuwenden. Dabei entstehen jedoch nach der Modellvorstellung zwei Teilchen A und zwei Teilchen B, woraus zwei Paare A-B gebildet werden können. Wird bei der Bildung von A-B die Energie

$$- e_{AB}$$

frei, so kann der gesamte Effekt dargestellt werden als

$$\epsilon = - e_{AB} + 1/2(e_A + e_B)$$

Dies ist derjenige Energiebetrag, der bei Herstellung eines Paares A-B aus den reinen Stoffen mit der Umgebung ausgetauscht werden muß.

Liegt in der Mischung die Koordinationszahl z vor, so treten an jedem Teilchen A je z Nachbarn auf, von welchen zN_A von gleicher Art und zN_B von der anderen Teilchenart sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein A nächster Nachbar eines B oder ein B nächster Nachbar eines A ist, beträgt daher in einem Mol

$$z \cdot N_A \cdot N_B \cdot N_L$$

wobei N_L die Loschmidtsche Zahl ist [33]. Der gesamte Überschuß der Wechselwirkungsenergie läßt sich dann darstellen durch die Multiplikation dieses Ausdrucks mit dem Term ϵ und äußert sich als Exzessenthalpie

$$\Delta H^M = z\, N_A N_B N_L \epsilon$$

Unter Zusammenfassung aller Konstanten wird daraus

$$\Delta H^M = C \cdot N_A N_B$$

Durch die entsprechenden Ableitungen ergeben sich daraus die partiellen Mischungsenthalpien. Bedenkt man, daß wegen der Voraussetzungen die Exzessentropie fast gleich null sein muß, so erhält man auf die gleiche Weise auch die freien Exzessenthalpien und kann die Aktivitätskoeffizienten errechnen.

Man erhält jedoch stets Ausdrücke, die symmetrisch zu $N_A = 0{,}5$ liegen und keine ungewöhnlichen Kurvenzüge zulassen. Will man diese erfassen, so muß man ϵ als Funktion der N darstellen

$$\epsilon = f(N_A)$$

was nach früheren Betrachtungen aber unbefriedigend ist.

Eine etwas eingehendere Überlegung [34] betrachtet zunächst eine ganze Koordinationssphäre um ein Teilchen A oder B. Innerhalb dieser Sphäre muß sich nach den Voraussetzungen der wesentlichste Effekt einstellen. Aus der Brutto-Zusam-

mensetzung der Mischung kann man nun wiederum die wahrscheinlichste Zusammensetzung einer solchen Sphäre berechnen und erhält nach Multiplizieren mit dem entsprechenden Energieterm ein mit obigem identisches Ergebnis.

Modifizierung des quasichemischen Ansatzes

Es ist nun aber möglich, anstelle der mittleren Zusammensetzung einer Sphäre die mittlere Anzahl aller denkbaren Koordinationssphären zu bestimmen. Multipliziert man dann jede dieser Anzahlen mit dem speziell dieser Sphäre zukommenden Energiebetrag, so sollte ein entsprechendes Ergebnis erhalten werden.

Aus zwei reinen Stoffen, welche aus den Teilchen A bzw. B bestehen und beide die Koordinationszahl z besitzen, soll eine Mischung mit gleicher Koordinationszahl hergestellt werden. Ein Teilchen A, welches sich im reinen Stoff in der Umgebung

$$AA_z$$

befand, wird also in eine neue Umgebung

$$AA_iB_{z-i}$$

übergeführt. Dabei stellt i einen ganzzahligen Laufterm dar

$$0 \leqslant i \leqslant z$$

Ebenso wird ein Teilchen B überführt

$$BB_z \rightarrow BA_iB_{z-i}$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Sphäre

$$OA_iB_{z-i}$$

wobei O für einen noch zu besetzenden zentralen Platz steht, kann in Anlehnung an eine Arbeit von C. Wagner [35] geschrieben werden als

$$N_A{}^i N_B{}^{z-i} \binom{z}{i} \qquad \text{(IV)}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in die zentrale Stelle ein A oder ein B eintritt, erhält man als Produkt dieses Ausdrucks mit N_A oder N_B. Die Summe aller dieser Werte ist

$$\sum_{i=0}^{z} N_A N_A{}^i N_B{}^{z-i} \binom{z}{i} + \sum_{i=0}^{z} N_B N_A{}^i N_B{}^{z-i} \binom{z}{i}$$

Dies sind binomische Formen, welche sich zu

$$N_A(N_A + N_B)^z + N_B(N_A + N_B)^z$$

vereinfachen lassen. Da aber $N_A+N_B = 1$, wird auch die Summe der Wahrscheinlichkeiten gleich der Einheit, wie zu fordern ist.

Um zu den Wechselwirkungsenergien zu gelangen, ist vor der Summierung eine Multiplikation mit den entsprechenden Energietermen notwendig. Während also in der Literatur zunächst meist über die Konfigurationen gemittelt und das Ergebnis mit einem Energieterm multipliziert wurde, wird hier jede Konfiguration mit dem ihr zustehenden Energiebetrag multipliziert und erst danach über die Energiebeträge gemittelt.

Es sei E_{Ai} der Überschuß der Wechselwirkungsenergie eines Teilchens A in der Umgebung i über den Wert in einer reinen A-Umgebung, E_{Bi} der gleiche Wert für den Übergang eines Teilchen B *). Für den Gesamtbetrag der Überschußwechselwirkung ergibt sich dann die Gleichung:

$$2\,Q = \sum_{i=0}^{z} N_A N_A{}^i N_B{}^{z-i} \binom{z}{i} E_{Ai} + \sum_{i=0}^{z} N_B N_A{}^i N_B{}^{z-i} \binom{z}{i} E_{Bi} \qquad (V)$$

Der Faktor 2 ensteht dadurch, daß bei dieser Betrachtung jedes Teilchen zweimal gezählt wurde, einmal als zentrales Teilchen und einmal als Bestandteil der Koordinationssphäre.

Die Summen können angegeben werden, wenn die Werte von E als Funktion von i bekannt sind. Dies ist jedoch nicht der Fall, und man muß eine weitere Näherung einführen.

---

*) Die Größen E werden also nicht im Sinne einer inneren Energie verwendet, sondern bedeuten nur Energiebeträge.

Dies ist in zweifacher Weise möglich:

a) der Wert E_{Ai} sei proportional der Anzahl der B-Teilchen in der Umgebung eines A-Teilchens, der Wert E_{Bi} proportional der Zahl der A-Teilchen in der Umgebung eines B-Teilchens. Man kann also schreiben

$$E_{Ai} = (z-i)\cdot E_A \qquad E_{Bi} = (i)\cdot E_B$$

Dieser Ansatz bedeutet die Übernahme der zweiten Voraussetzung des quasichemischen Modells und kann sicher nicht als besonders günstig angesehen werden. Er führt jedoch zu der bereits vorher abgeleiteten Formel für die Mischungsenthalpie, welche also in obigem Ansatz als ein Spezialfall enthalten ist.

Damit wird nämlich

$$2\,Q = \sum_{i=0}^{z-1} N_A N_A{}^{i} N_B{}^{z-i} \binom{z}{i}(z-i)E_A + \sum_{i=1}^{z} N_B N_A{}^{i} N_B{}^{z-i} \binom{z}{i} i\, E_B \quad *) \quad \text{(VI)}$$

Nun ist

$$\binom{z}{i}(z-i) = \frac{z!}{i!(z-i)!}(z-i)$$

$$= \frac{(z-1)!}{i!(z-i-1)!}\, z$$

$$= z\binom{z-1}{i}$$

und ebenso

$$\binom{z}{i}\, i = z\,\frac{(z-1)!}{i!(z-i)!}\, i$$

$$= z\,\frac{(z-1)!}{(i-1)!(z-i)!}$$

$$= z\,\binom{z-1}{i-1}$$

Damit wird aus Formel VI

$$2Q = \sum_{i=0}^{z-1} N_A N_B z E_A \binom{z-1}{i} N_A{}^{i} N_B{}^{z-1-i} + \sum_{i=1}^{z} N_A N_B z E_B \binom{z-1}{i-1} N_A{}^{i-1} N_B{}^{z-i}$$

*) Die Summanden für i=z im ersten Teil und i=0 im zweiten Teil des Ausdrucks fallen weg, da sie gleich null sind.

Die Summen lassen sich wiederum als binomische Ausdrücke darstellen, und man erhält:

$$2\,Q = N_A N_B z E_A (N_A + N_B)^{z-1} + N_A N_B z E_B (N_A + N_B)^{z-1}$$

Da die Werte $N_A + N_B = 1$ sind, wird daraus der bekannte Ausdruck

$$Q = 1/2\, N_A N_B z (E_A + E_B)$$

Der Ausdruck

$$1/2(E_A + E_B)$$

stimmt unter den hier angestellten Betrachtungen mit dem Wert ε des üblichen quasichemischen Ansatzes überein.

b) Die Vorstellung von der Proportionalität in E_i wird aufgegeben. An ihre Stelle tritt eine andere Näherungsmöglichkeit, welche unter gewissen Bedingungen den Tatsachen eher gerecht werden kann.

Es wird angenommen, daß unter den verschiedenen möglichen Konfigurationen der Koordinationssphäre eine besondere ist, die energetisch bevorzugt wird. Es wird also um ein Teilchen A eine bestimmte Konfiguration i eine besondere Überschußwechselwirkung verursachen oder um ein Teilchen B eine entsprechende Konfiguration. Es wäre denkbar, daß auch ohne Rücksicht auf die Art des Zentralteilchens einfach eine bestimmte Form der Sphäre besonders bevorzugt sein könnte. Schließlich soll auch nicht Bedingung sein, daß an der bevorzugten Konfiguration die ganze Koordinationssphäre beteiligt sein muß, sondern daß schon eine bestimmte Teilanordnung daraus genügen könnte.

Bedingungen für die Gültigkeit dieser Voraussetzung wären möglicherweise Effekte, die durch das Zusammenspiel von Zentralteilchen und seinem Ligandenfeld entstehen, eine besondere Form der Elektronenwolke des Zentralteilchens, wodurch an bestimmten Stellen der Umgebung besondere Wechselwirkungen möglich werden, oder auch der häufig diskutierte Fall einer teilweisen Kovalenz in einem sonst ionisch aufgebauten Stoff und dergleichen Effekte mehr.

Um die übrigen Voraussetzungen der Betrachtung nicht zu gefährden, muß angenommen werden, daß die durch die besondere Konfiguration hervorgerufene Wechselwirkungsenergie noch klein genug ist, um nicht die statistische Verteilung der Teilchen merklich zu verändern. Dies läuft darauf hinaus, nicht einer Konfiguration eine besonders große Wechselwirkungsenergie zuzuschreiben, sondern nur den übrigen bedeutend kleinere Wechselwirkungsenergien. So sei die Wechselwirkungsenergie der Konfiguration

$$AA_kB_{z-k}$$

größer als alle übrigen, jedoch noch ausreichend klein, um mit dem statistischen Modell rechnen zu können.

Es ist sicher kein großer Fehler, wenn zur weiteren Berechnung der Summen der Formel V diese durch den größten Term, also die bevorzugte Konfiguration ersetzt werden. Man erhält, wenn A als Zentralteilchen vorkommt:

$$2\,Q \approx \binom{z}{k} N_A N_A^{\,k} N_B^{\,z-k} W$$

mit W = Überschuß der Wechselwirkungsenergie des Teilchens A mit der bevorzugten Konfiguration über den Wert im reinen Stoff.

Unter Zusammenfassung aller Konstanten erhält man

$$Q \approx C \cdot N_A^{\,k+1} N_B^{\,z-k} \approx \Delta H^M \quad *) \qquad \text{(VII)}$$

denn der gesamte Überschuß der Wechselwirkungsenergie wird ja als Mischungsenthalpie mit der Umgebung ausgetauscht.

Läßt man wieder die Voraussetzungen der statistischen Verteilung zu, so wird wieder $\Delta S^{ex}=0$ und daher

$$\Delta G^{ex} \approx \Delta H^M$$

Nach der Formel

$$\overline{\Delta G}_A^{\,ex} = \Delta G^{ex} + N_B \left(\frac{\delta \Delta G^{ex}}{\delta N_A} \right)_{p,T=const} \qquad \text{(VIII)}$$

erhält man daraus die partielle freie Mischungsenthalpie der Bestandteile, welche über

*) Auf entsprechende Weise könnte evtl. auch der Konfigurationsanteil der Zustandsfunktion formuliert werden.

$$RT \ln f_A = \overline{\Delta G}_A^{ex}$$

mit den Aktivitätskoeffizienten verknüpft ist. Man erhält

$$\overline{\Delta G}_A^{ex} \approx C \cdot N_A^{k} N_B^{z-k} [N_A + (k+1)\, N_B - (z-k)\, N_A] \qquad (IX)$$

Wir fragen nun nach der Bedingung für das Zustandekommen eines Schnittpunktes der Aktivitätskurve mit der Raoult-Geraden, um die ungewöhnlichen Aktivitätskurven erklären zu können. Offenbar ist am Schnittpunkt

$$N_A \neq 0 \qquad N_B \neq 0 \qquad f_A = 1 \qquad RT \ln f_A = 0$$

Diese Bedinungen können nur erfüllt werden, wenn die Klammer in Formel IX zu null wird. Es gilt also am Schnittpunkt

$$N_A^* + (k+1)\, N_B^* - (z-k)\, N_A^* = 0 \qquad (X)$$

woraus mit $N_B = 1 - N_A$ für den Schnittpunkt

$$N_A^* = (k+1)/z$$

entsteht. (N_A^* ist wie in der rein chemischen Ableitung die Abszisse des Schnittpunktes.)

Für die andere Komponente ergibt die gleiche Ableitung:

$$\overline{\Delta G}_B^{ex} \approx C \cdot N_A^{k+1} N_B^{z-k-1} [N_B - (k+1)\, N_B + (z-k)\, N_A]$$

Für einen Schnittpunkt erhält man

$$N_B^* = (z-k)/z$$

Sollte das Zentralteilchen für die Konfiguration ohne Bedeutung sein, so wird der Ansatz VII durch N_A zu dividieren sein, weil jetzt nicht nur der Anteil der Konfigurationen mit einem A im Zentrum, sondern alle gleichartigen Koordinationssphären den gleichen Beitrag liefern. Es ergibt sich

$$\Delta G^{ex} \approx \Delta H^{M} \approx C \cdot N_A^{k} N_B^{z-k}$$

$$\overline{\Delta G}_A^{ex} \approx C \cdot N_A^{k-1} N_B^{z-k} [N_A + kN_B - (z-k)\, N_A]$$

$$\overline{\Delta G}_B^{ex} \approx C \cdot N_A^{k} N_B^{z-k-1} [N_B - kN_B + (z-k)\, N_A]$$

$$N_A^* = k/(z - 1)$$

$$N_B^* = (z - k)/(z - 1)$$

Bedenkt man schließlich, daß unter Berücksichtigung eines Zentralteilchens A nicht nur k Teilchen A, sondern k+1 dieser Art vorkommen, ohne besonderes Zentralteilchen aber nur k, und daß ferner die Gesamtzahl der an einer Konfiguration beteiligten Teilchen mit Zentralteilchen z+1, ohne dieses aber nur z beträgt, so werden alle abgeleiteten Formeln ineinander übergeführt. Es ist also für die Rechnung ohne Bedeutung, welches Teilchen im Zentrum sitzt oder ob ein zentrales Teilchen nicht anzusetzen ist. Von Bedeutung ist lediglich die Gesamtheit der an der betreffenden Konfiguration beteiligten Teilchen.

Das quasichemische Modell läßt also einen Schnittpunkt der Aktivitätskurven mit der Raoult-Geraden zu, wenn man nur von der Bedingung abgeht, die Wechselwirkungsenergie hänge linear von der Zahl der Nachbarn A um ein B und umgekehrt ab. Erlaubt man im Sinne der Voraussetzungen das Auftreten einer besonders günstigen Konfiguration, so entstehen Kurven mit einem Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden.

Sollte an der bevorzugten Konfiguration nicht eine ganze Koordinationssphäre beteiligt sein, so wird sich dies in einer Änderung der Konstanten äußern, denn die darin enthaltenen $\binom{z}{i}$ werden dann andere Werte annehmen. Weiter sind die Exponenten k und z nicht mehr gleich den aus einer ganzen Koordinationssphäre berechneten Werten, sondern können beliebige kleine, ganzzahlige Werte annehmen. Im Prinzip ändert dies an den Ansätzen nichts, und man kann daher sagen, daß auch diese Fälle in den Gleichungen enthalten sind.

Folgerungen aus dem quasichemischen Ansatz

Aus den abgeleiteten Formeln lassen sich noch folgende Schlüsse ziehen:

1.) Ein Schnittpunkt in der Aktivitätskurve von A wird

dann auftreten, wenn

$$\frac{k+1}{z} < 1$$

$$k + 1 < z$$

wenn also um ein Teilchen A nicht weniger als zwei Teilchen B an einer bevorzugten Konfiguration beteiligt sind. Ein entsprechendes Ergebnis läßt sich auch für die Aktivität der Komponente B erhalten.

2.) An der Stelle $N_A = 0$ wird auch $\ln f_A = 0$ oder $f_A = 1$, wenn nicht wegen $k = 0$ ein von null verschiedener Wert für $\ln f_A$ entsteht. In der Konfiguration

$$AA_kB_{z-k}$$

muß also $k > 0$ sein. Die Aktivitätskurve für die Komponente A wird demzufolge dann einen zweiten Raoult-Bereich statt eines Henry-Bereichs aufweisen, wenn mehr als ein Teilchen A an der Konfiguration beteiligt ist.

Eine entsprechende Ableitung zeigt, daß in der Aktivitätskurve der Komponente B der übliche Henry-Bereich ebenfalls durch einen Raoult-Bereich ersetzt wird, wenn wenigsten zwei Teilchen B an der Konfiguration beteiligt sind.

3.) Die abgeleiteten Ausdrücke sind mit der Integrationsvorschrifft nach Gibbs - Duhem in Einklang, da bereits zur Ableitung der partiellen Größen eine hiermit verträgliche Formel angewandt wurde (siehe Gleichung VIII).

Auch vom Modell her ist diese Tatsache verständlich, denn es wurde ja zwischen den Teilchen A und B keine Beziehung hergestellt. Allein aus dem Energie-Überschuß einer zufällig vorkommenden Konfiguration konnte eine Formel für die freie Exzessenthalpie erhalten werden, und daher sind bei der Ableitung der Integrationsformel keine Einschränkungen zu machen.

4.) Dividiert man die Mischungsenthalpie durch $N_A^{k+1} N_B^{z-k}$, so sollte eine Konstante entstehen, welche einen binomischen Koeffizienten und die Überschußwechselwirkung W enthält.

Vergleich des rein chemischen Assoziatmodells mit der statistischen Ableitung

Vergleicht man die Voraussetzungen der beiden Ansätze, welche zur Deutung der sog. ungewöhnlichen Aktivitätskurven verwendet wurden, so ergibt sich weitgehende Übereinstimmung.

In beiden Fällen wurde versucht, den wesentlichen Teil der Exzessfunktionen aus einer Ursache zu erklären. Wenngleich die Ursachen in beiden Fällen verschieden formuliert wurden, so erkennt man doch ihre enge Verwandtschaft zueinander. Wo das rein chemische Modell von einem Assoziat spricht, kommt in der statistischen Näherung eine bevorzugte Anordnung innerhalb der ganzen oder eines Teiles der Koordinationssphäre vor. Man darf wohl der Ansicht sein, daß diese beiden Modelle im Grunde dieselbe Sachlage beschreiben, welche wie bei allen Modellbetrachtungen nicht vollständig erfaßbar ist. Jede Betrachtungsweise liefert dann einen Aspekt dieser Sachlage.

Die rein chemische Betrachtungsweise sollte gegenüber der statistischen im Vorteil sein, wenn es darum geht, große Effekte zu beschreiben. Im Gegensatz zur statistischen Näherung wurde ja nicht verlangt, daß die auftretenden Effekte nicht besonders groß sein sollten. Daher sollte das chemische Modell möglicherweise noch größere Abweichungen von der Idealität erklären können, als dies beim statistischen Ansatz zu erwarten ist.

In diesem Zusammenhang liegt der Gedanke nahe, das Assoziatmodell und die statistische Rechnung als einander ergänzende Grenzfälle anzusehen. Immer wenn die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen besonders groß ist, wird dies die Tendenz zu einer Assoziation bewirken. Man erhält dann bei der Modellrechnung eine verhältnismäßig kleine Dissoziationskonstante. Die Verwendung des chemischen Assoziatmodells dürfte dann erfolgversprechend sein.

Ist die Dissoziationskonstante hingegen groß, so läßt dies die Behandlung nach der statistischen Näherung geraten geraten erscheinen. Diese Methode kann nun eher mit Erfolg eingesetzt werden, denn die große Dissoziationskonstante drückt ja die geringe Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchen aus. In solchen Fällen werden daher die Voraussetzungen für eine statistische Behandlung der Mischungen eher gegeben sein.

Die Ergebnisse der beiden Ansätze stimmen in vielen Punkten überein. So wurde gefunden, daß ein Schnittpunkt der Aktivitätskurve mit der Raoult-Geraden möglich ist, wenn im Assoziat A_xB_y entweder x oder y oder beide größer sind als eins. Man erhält für die Lage des Schnittpunktes

$$N_A^* = x/(x+y-1) \qquad N_B^* = y/(x+y-1)$$

In gleicher Weise ergibt sich aus der statistischen Betrachtung, daß für die Konfiguration AA_kB_{z-k} ein Schnittpunkt bei

$$N_A^* = (k+1)/z \qquad N_B^* = (z-k)/z$$

oder wenn das Zentralteilchen ohne Bedeutung ist, für OA_kB_{z-k}

$$N_A^* = k/(z-1) \qquad N_B^* = (z-k)/(z-1)$$

Weil aber im chemischen Modell und im statistischen Modell die Formeln

$$A_xB_y \qquad AA_kB_{z-k} \qquad OA_kB_{z-k}$$

einander entsprechen, so ergibt sich, daß bei Berücksichtigung des Zentralteilchens

$$x = k + 1 \qquad y = z - k \qquad x + y - 1 = z$$

oder ohne Zentralteilchen

$$x = k \qquad y = z - k \qquad x + y - 1 = z - 1$$

Damit sind alle abgeleiteten Formeln für die Schnittpunkte ineinander überzuführen und sagen daher dasselbe aus.

Hinzu kommt, daß im Ergebnis auch die Frage ohne Bedeutung ist, ob ein Zentralteilchen auftritt oder nicht. Auch muß

nicht die ganze Koordinationssphäre an der Konfiguration teilnehmen, sondern es genügt bereits ein beliebiger Teil davon. Lediglich über die binomischen Koeffizienten können Einflüsse wirksam werden, welche besondere Bedingungen über die Anzahl und besondere Verteilung der Teilchen betreffen. Diese Koeffizienten sind jedoch in der Konstanten C enthalten.

Auch darin, daß für die Lage des Schnittpunktes zwischen Aktivitätskurve und Raoult-Gerade nur die Assoziat- bzw. Konfigurationsformel von Bedeutung ist, stimmen beide Betrachtungsweisen überein.

Es wird weiter gefunden, daß in der Aktivitätskurve für A ein zweiter Raoult-Bereich vorkommt, wenn in der Gegenaktivität ein Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden vorkommt. Auch in diesem Punkte unterscheiden sich die beiden Ansätze nicht. Ebenso liefern beide aus der Mischungsenthalpie einen konstanten Wert, welcher im Falle des rein chemischen Modells direkt eine Bildungswärme darstellt, bei der statistischen Näherung aber noch einen konstanten Faktor enthält und nicht direkt die Wechselwirkungsenergie ergibt.

Der bedeutendste Unterschied zwischen beiden Ansätzen dürfte wohl in der Integrierbarkeit nach Gibbs - Duhem zu sehen sein. Diese ist bei der rein chemischen Modellbetrachtung nicht gegeben, wohl aber im statistischen Ansatz. Dieser Unterschied ist verständlich, denn im chemischen Modell tritt eine dritte Komponente, das Assoziat,auf, während in der statistischen Betrachtung nur von einer besonderen Anordnung zweier Komponenten die Rede ist (vgl. S.37)

In den vorliegenden Betrachtungen ist nicht die Möglichkeit enthalten, daß verschiedene Gitterplätze durch Teilchen mit unterschiedlicher Funktion besetzt sein könnten. Selbst bei salzartig aufgebauten Stoffen können zwar die Mischungen häufig noch mit Hilfe der vorliegenden Modelle beschrieben werden. Dies erklärt sich daraus, daß entweder die Kationen oder die Anionen häufig ein unverändertes Teilgitter bilden und der Mischungsvorgang sich nur auf den übrigen, untereinander gleichwertigen Gitterplätzen vollzieht. Dies gilt ins-

besondere für Oxide, speziell vom Spinelltyp, bei denen das Sauerstoffionen-Teilgitter durch den Mischungsvorgang kaum beeinflußt wird.

Sind jedoch untereinander gleichwertige Gitterplätze durch gleichartige Ionen unterschiedlicher Funktion besetzt, so könnte es nötig sein, die Ansätze in entsprechender Weise anzupassen.

Prüfung der Ergebnisse

Bei der Anwendung der Modelle auf binäre Mischungen findet man zunächst, daß Systeme mit einer ungewöhnlichen Aktivitätskurve früher recht selten beobachtet wurden. In neuerer Zeit häufen sich jedoch derartige Beobachtungen, und man findet ungewöhnliche Aktivitätskurven sowohl in festen wie flüssigen einphasigen Mischungen von Legierungen ebenso wie von salzartigen Stoffen.

Das Assoziatmodell kann wohl ohne Bedenken auch für Flüssigkeiten verwendet werden. In seiner Herleitung wurde ja an keiner Stelle irgend eine Bedingung über den Aggregatzustand der Mischung eingeführt.

Bei der statistischen Näherung wird jedoch mit einer Koordinationszahl gerechnet, welche als solche nur von festen Stoffen angegeben werden kann. Es scheint jedoch erlaubt, auch Flüssigkeiten in der Nähe ihres Erstarrungspunktes wie einen quasi kristallinen Stoff zu behandeln [30]. Für die Koordinationszahl müßte dann ein mittlerer Wert eingesetzt werden. Es wird angenommen, daß dies hauptsächlich für metallische Mischungen erlaubt sein wird, welche ja selten weit entfernt von ihrem Schmelzpunkt betrachtet werden.

Bei der Durchrechnung zeigt sich ein Vorteil der statistischen Näherung vor dem Assoziatmodell, da dabei nur die Aktivitätskurve einer Komponente benötigt wird. Zwar ist auch bei Benutzung des Assoziatmodells prinzipiell eine

Aktivitätskurve ausreichend, doch ist die Rechnung wegen der notwendigen Auflösung sehr vieler Gleichungen vom x+y-ten Grad mühsam. Ferner kann geprüft werden, ob bei Anwendung des statistischen Ansatzes in den Ausdrücken ΔG^{ex} und ΔH^{M} Konstanz in C erhalten wird.

Die Betrachtung einiger Systeme soll nun zeigen, inwieweit es möglich ist, die Exzessgrößen binärer Systeme in der modellmäßigen Rechnung zu interpretieren.

Das System Ag - Pd

Frühe Messungen von Korzillius [36], welche von Schmahl [37] ausgewertet wurden, ergaben einen Teil der Aktivitätskurve des Pd in seinen Legierungen mit Ag. Eigene Messungen bei 650 - 750 °C unter Berücksichtigung der Ag_2O-Löslichkeit im PdO führten dann zu einer vollständigen Aktivitätskurve für Pd [1]. Von Myles [3] wurde durch Effusionsmessungen die Aktivität des Ag in den gleichen Legierungen bestimmt. Die experimentellen Aktivitätswerte wurden von Brodowski [38] zur Interpretation der H-Löslichkeit in Pd-Ag herangezogen und ihr Verlauf mit Hilfe spezieller Annahmen diskutiert.

Beide Aktivitätskurven weisen Besonderheiten auf, die sich gegenseitig bedingen. Die Aktivitätskurve des Pd besitzt einen Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden, welcher bei $N_{Pd} = 0,4$ liegt. Die Kurve für die Ag-Aktivität zeigt dementsprechend keinen Henry-Bereich, sondern nur einen zweiten Raoult-Bereich. Die Ergebnisse für die Gegenaktivitäten, welche aus jeder der gemessenen Kurven nach der Integrationsmethode zu erhalten sind, stimmen prinzipiell mit den gemessenen Kurven überein, weichen jedoch quantitativ voneinander ab. Das Aktivitätsdiagramm mit sämtlichen bekannten Kurven ist in Bild 5 dargestellt. Hierdurch ist zunächst gezeigt, daß die gegenseitige Abhängigkeit eines zweiten Raoult-Bereichs und eines Schnittpunkts in der Gegenaktivität auch experimentell bestätigt

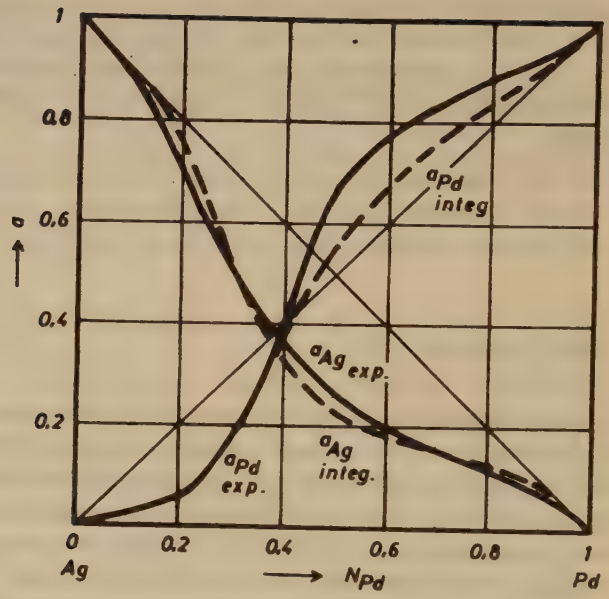

Bild 5: Gemessene und nach der Integrationsmethode erhaltene Aktivitätskurven im System Ag-Pd bei 923 - 1200 ^{o}K

wird.

Aus dem Schnittpunkt in der Pd-Aktivitätskurve erhält man den Ansatz

$$\frac{x}{x + y - 1} = 0,4 \quad \text{für } Pd_xAg_y$$

bzw. $0,6x = 0,4y - 0,4$

Diese Beziehung muß durch ganzzahlige x und y erfüllt werden, was erstmals für x = 2, y = 4 der Fall ist. Daher kann als einfachstes Assoziat angesetzt werden

$$Pd_2Ag_4$$

Wendet man darauf das Assoziatmodell an, so ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetzt

$$\frac{a_{Pd}^{2} a_{Ag}^{4}}{a_{Ass}} = D$$

Die direkte Errechnung einer Dissoziationskonstanten ist aus den oben dargelegten Gründen nicht zweckmäßig. Aus einigen Versuchen ergibt sich jedoch, daß der Wert von D nahe bei 0,005 liegen dürfte. Daher wurde mit diesem Wert durch Probieren mit verschiedenen Werten von ν die Gleichung aufgelöst

$$0{,}005 = \frac{(N_{Pd} - 2\nu)^2 (N_{Ag} - 4\nu)^4}{\nu(1 - 5\nu)^5} \quad ;$$

Aus ν kann ohne weiteres die Aktivität des Pd errechnet werden. So erhält man eine für diese Konstante genau zutreffende Aktivitätskurve, welche zusammen mit der gemessenen Kurve in Bild 6 dargestellt ist. Darin wurden jedoch, wie schon in Bild 5, nicht die beträchtliche Zahl gut übereinstimmender Meßwerte für a_{Pd} eingetragen, sondern nur einige an einer Ausgleichskurve abgelesene Punkte eingezeichnet [vgl. 39]. Bis zum Schnittpunkt weichen beide Kurven nur wenig voneinander ab, bei höheren Pd-Gehalten liegt jedoch die errechnete Kurve niedriger als die gemessene.

Wendet man statt des Assoziatmodells die statistische Rechenmethode an, so erhält man die Formel

$$RT \ln f_{Pd} = C \cdot N_{Pd} N_{Ag}^4 \cdot (2 N_{Ag} - 3 N_{Pd})$$

oder bei Einbeziehung von RT in die Konstante und Anwendung des dekadischen Logarithmus

$$\log f_{Pd} = c \cdot N_{Pd} N_{Ag}^4 \cdot (2 N_{Ag} - 3 N_{Pd})$$

wobei

$$c = C/RT \cdot 2{,}303.$$

Da die Temperaturabhängigkeit von f gering ist [1, 3] kann mit einer mittleren Temperatur von 1000 ^{o}K gerechnet werden. Aus der Durchrechnung der gemessenen Aktivitäten ergibt sich als wahrscheinlichster Wert

$$c = -7{,}1$$

Mit Hilfe dieses Wertes wurde nun die Aktivitätskurve des Pd berechnet und ebenfalls in Bild 6 eingetragen.

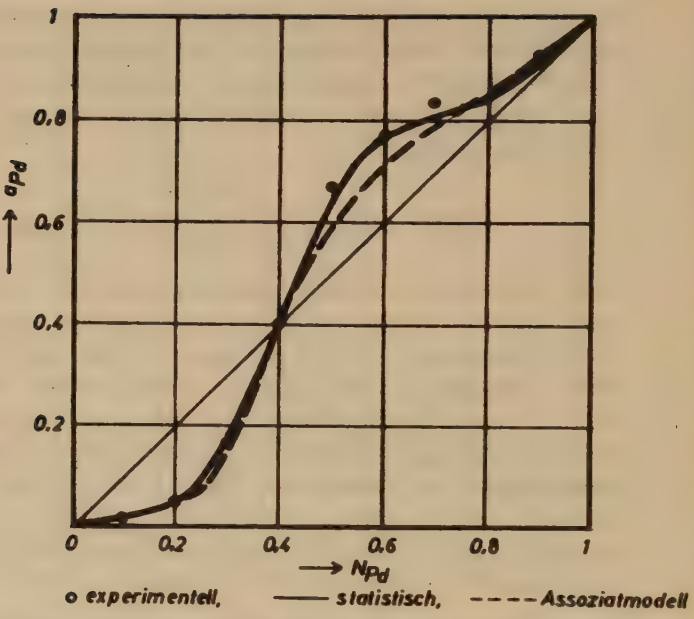

Bild 6: Gemessene und berechnete Aktivität des Pd in den Legierungen Ag-Pd bei 923 - 1200 ^{o}K

Es zeigt sich, daß die auf statistischem Wege erhaltene Kurve den Meßwerten besser folgt und erst ab $N_{Pd} = 0,75$ merkliche Abweichungen zeigt. Da in diesem Gebiet ohnehin größere Meßfehler vorliegen können, kann man von einer guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment sprechen.

Alle Ergebnisse für die Aktivität des Pd sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Da in diesem System der seltene Fall vorliegt, daß auch die Gegenaktivität durch Messung bekannt ist, scheint es besonders lohnend, die Übereinstimmung zwischen beiden gemessenen Kurven zu prüfen. Die Werte wurden zwar bei leicht abweichenden Temperaturen erhalten, doch scheint dies bei der sowohl von Myles als auch aus eigener Erfahrung festgestellten geringen Temperaturempfindlichkeit der Aktivitätswerte nicht von Bedeutung.

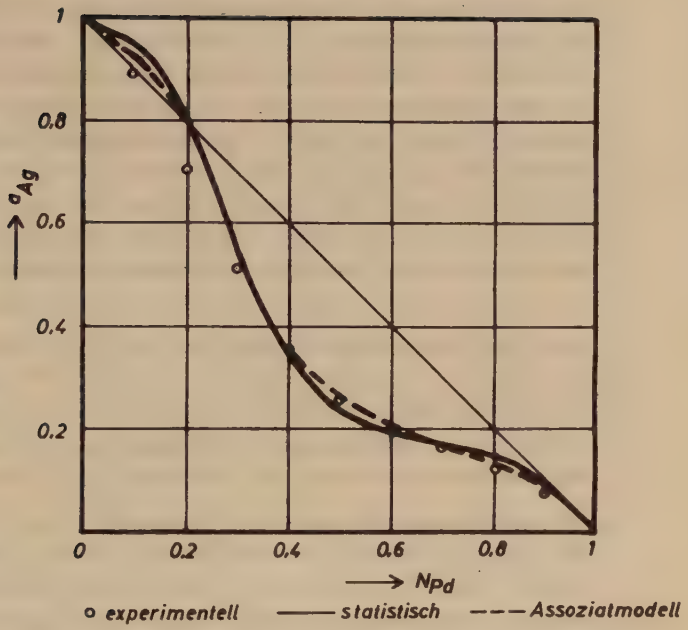

Bild 7: Gemessene und berechnete Aktivität des Ag in den Legierungen Ag-Pd bei 923 - 1200 °K

Zunächst müßte bei einem Assoziat Pd_2Ag_4 auch in der Aktivitätskurve für Ag ein Schnittpunkt sein bei

$$N_{Ag}^{x} = \frac{4}{2 + 4 - 1} = 0{,}8$$

Dieser fehlt jedoch in der von Myles gemessenen Kurve, welche besser durch die Formel $PdAg_2$ darstellbar scheint. Da der Schnittpunkt in der silberreichen Ecke des Diagramms liegen müßte und hier möglicherweise mit Fehlmessungen zu rechnen wäre, wurden beide Ansätze für die Aktivität des Ag durchgerechnet.

Bei Annahme der Formel Pd_2Ag_4 sollte mittels der aus der Pd-Aktivität erhaltenen Konstante c = - 7,1 auch die Aktivität des Ag statistisch berechenbar sein. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Bild 7 zusammen mit der gemessenen Aktivität

dargestellt. Die Übereinstimmung ist über mehr als die Hälfte des Meßbereichs befriedigend, wird jedoch erwartungsgemäß bei Annäherung an $N_{Ag} = 0,8$ schlechter. Dennoch sind die Differenzen im Allgemeinen gering, ausgenommen bei $N_{Ag} = 0,8$ wo eine Differenz von ca. 0,1 zwischen gemessener und berechneter Aktivität auftritt. Die Abweichungen sind daher eine Größenordnung geringer als die beschriebenen Effekte, und es scheint erlaubt, die Ursache in den bei der Herleitung des Modells vernachlässigten sekundären Effekten zu suchen, wenn man nicht die in der Nähe des reinen Silbers größer werdende Gefahr größerer Meßfehler heranziehen will.

Auch die modellmäßige Behandlung mit Hilfe des Assoziatmodells sollte mit Pd_2Ag_4 und D = 0,005 noch eine befriedigende Deutung der Ag-Aktivität zulassen. Auch diese Kurve ist in Bild 7 mit aufgenommen und zeigt in der Tat ähnliches Verhalten wie die auf statistischem Wege erhaltene.

Der umgekehrte Weg, aus der Silberaktivität mittels der Formel $PdAg_2$ die Werte für die Pd-Aktivität zu ermitteln, führt zwar zu guten Werten für a_{Ag} aber sehr viel größeren Abweichungen von Theorie und Experiment für a_{Pd} über den ganzen Konzentrationsbereich und muß daher als ungeeignet verworfen werden. Alle gemessenen und errechneten Werte für a_{Ag} sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Beim Vergleich der Bilder 5, 6 und 7 erkennt man, daß die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und errechneten Aktivitäten nicht schlechter ist als zwischen den nach Gibbs - Duhem integrierten Kurven und den Meßwerten.

Eine Behandlung der ΔH^M-Werte erschien nicht lohnend, da diese nur mit einem Fehler von 25 - 30% bekannt sind [20]. Dennoch wurde eine graphische Darstellung der Werte in Abhängigkeit der ν-Werte aus der Pd-Aktivität mit der Dissoziationskonstanten D = 0,005 (Tabelle 3) angefertigt. Wie Bild 8 zeigt, erhält man in grober Näherung eine durch den Nullpunkt verlaufende Gerade. Auch diese Meßwerte sind also mit dem Modell verträglich.

Abschließend erscheint es von Bedeutung, auf eine im System

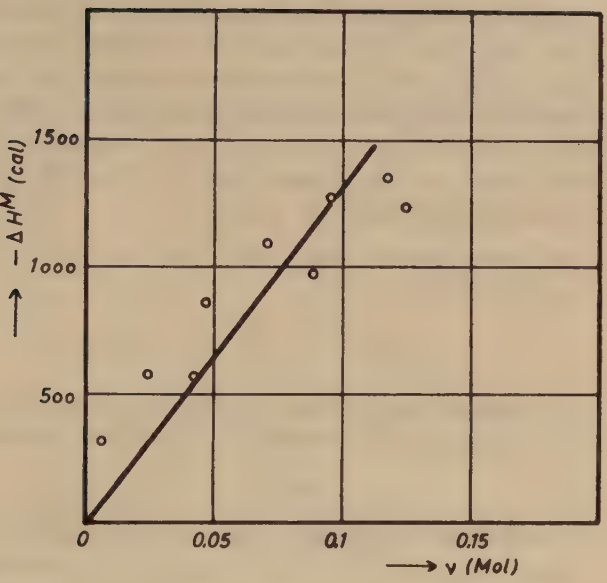

Bild 8: Integrale Mischungswärme der Legierungen Ag-Pd in Abhängigkeit von der errechneten Molzahl des Assoziates Ag_4Pd_2 bei 1000 °K

Pd-Au festgestellte Nahordnung hinzuweisen [40], welche nach Meinung dieser Autoren auch in Pd-Ag vorliegen dürfte. Dies macht die Annahme von Assoziaten bzw. bevorzugten Konfigurationen zur Erklärung der ungewöhnlichen Aktivitätskurve nur umso plausibler, zumal auch die Aktivitätskurve des Goldes in den Legierungen Au-Pd einen Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden aufweist [5]. Auch der Verlauf der Härte und des elektrischen Widerstandes der Legierungen Pd-Ag führt zur Annahme von Assoziaten [41].

Das System Cu-Zn

Als nächstes erschien es wünschenswert, das Verhalten einer Mischung zu untersuchen, bei der eine Assoziierung eher anzunehmen ist. Die Wahl fiel auf das System Cu-Zn, dessen

Aktivitätsdiagramm von Downie [42] vermessen wurde. Seine Messungen beziehen sich allerdings auf eine flüssige Legierung bei 1200 °K, und man sollte vermuten, daß darin jede Art von Nahordnung verschwunden wäre. Wie die Aktivitätskurve jedoch durch das Auftreten eines Schnittpunktes mit der Raoult-Geraden bei $N_{Zn}^{*} = 0{,}70$ ausweist, ist auch in der flüssigen Legierung noch mit einem Restbestand der Nahordnungseffekte zu rechnen.

Der Schnittpunkt liegt sehr nahe bei 2/3, woraus versuchsweise der Ansatz

$$\frac{x}{x + y - 1} = 2/3 \quad \text{für } Zn_xCu_y$$

zu erhalten wäre. Diese Beziehung ist erstmals für x = 2, y = 2 erfüllt. Es ergäbe sich also das Assoziat

$$Zn_2Cu_2$$

Hierfür wäre das Elektronen - Atomverhältnis 6 : 4 = 21 : 14, also sollte die im festen Messing wohlbekannte ß-Phase nach Hume - Rothery vorliegen. Die ß-Phase wird zwar allgemein als CuZn geschrieben, doch muß darauf hingewiesen werden, daß weder aus dem Phasendiagramm noch aus der Hume - Rothery-Regel eine Entscheidung zwischen CuZn und Cu_2Zn_2 getroffen werden kann. Die geringe Verschiebung des Schnittpunktes könnte ohne Weiteres durch vernachlässigte Effekte zweiter Ordnung oder auch durch geringe Beteiligung eines Assoziates ZnCu erklärt werden, was jedoch für den vorliegenden Fall fast unbedeutend ist.

Wie Tabelle 4 und Bild 9 zeigen, läßt sich sowohl mit Hilfe des Assoziatmodells und der Dissoziationskonstanten

$$D = 0{,}04$$

als auch auf der statistischen Basis mit

$$c = - 2{,}6$$

der Aktivitätsverlauf erstaunlich gut beschreiben. Nur bei Zn-Konzentrationen über 0,7 treten Abweichungen auf, welche aber im Bereich weniger Prozent bleiben.

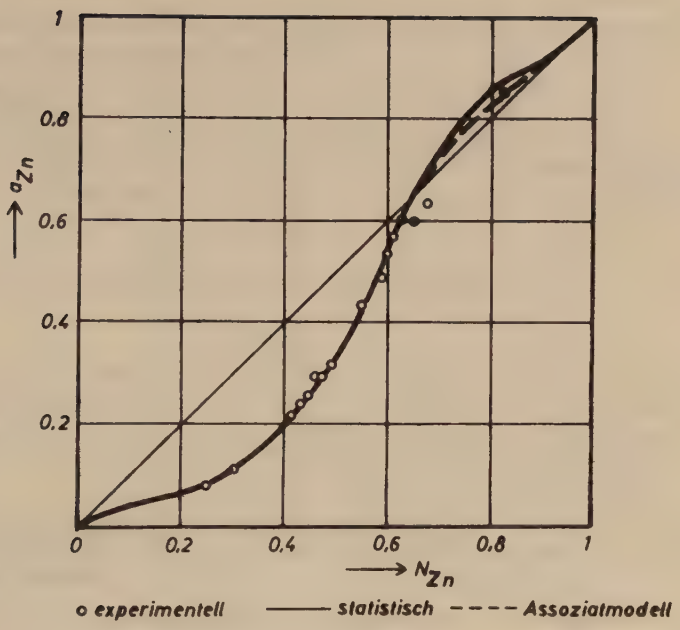

Bild 9: Gemessene und berechnete Aktivität des Zn in den Legierungen Cu-Zn bei 1200 °K

Die ΔH^M-Werte, welche ebenfalls bei Downie angegeben sind und vermutlich aus der Temperaturabhängigkeit der Zn-Dampfdrucke erhalten wurden, sind in Bild 10 in Abhängigkeit von ν dargestellt. Dabei ergibt sich, wie das Assoziatmodell fordert, in brauchbarer Näherung eine Gerade durch den Nullpunkt, deren Anstieg von etwa 10 Kcal/Mol die Bildungswärme des Assoziates beschreiben würde.

Auch bei der statistischen Behandlung wird nach der Formel

$$\Delta H^M = C \cdot N_{Zn}^2 \cdot N_{Cu}^2$$

bei Division der Enthalpien durch $N_{Zn}^2 N_{Cu}^2$ ein recht guter konstanter Wert Wert erhalten. Er liegt mit wenigen Ausnahmen bei

$$C = -26 \text{ Kcal}$$

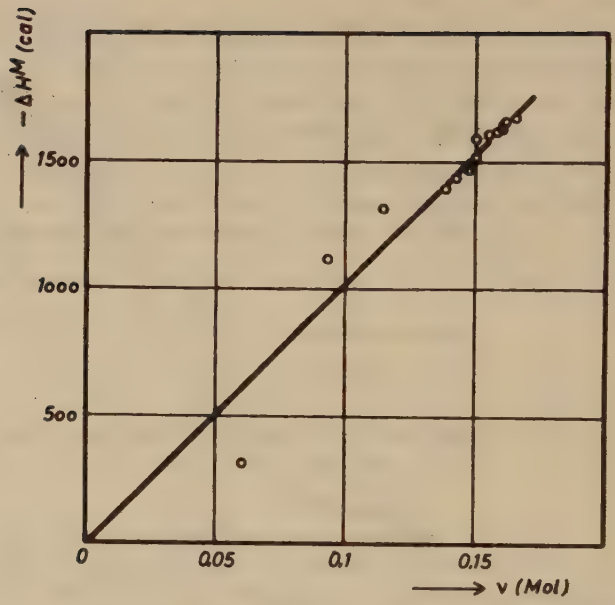

Bild 10: Integrale Mischungswärme der Legierungen Cu-Zn in Abhängigkeit von der errechneten Molzahl des Assoziates Cu_2Zn_2 bei 1200 ^oK

Dieser recht große Wert ist, wie bereits dargelegt, nicht im Sinne einer Bildungswärme zu verstehen. Er enthält vielmehr noch binomische Koeffizienten, welche leicht in der Größenordnung 10 liegen, so daß für die eigentliche Wechselwirkungsgröße weit geringere Werte zu erhalten sind.

Die Umrechnung von C aus ΔH^M auf die durch Einbeziehung von 2,303 RT entstandene Konstante c aus ΔG^{ex} nach der Formel

$$c \cdot 2{,}303 \cdot RT = C$$

liefert für c einen etwa um das Doppelte zu großen Wert. Ob diese Diskrepanz durch Entropieterme verusacht ist oder einen anderen Grund hat, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Weitere Systeme, die sich auf der Grundlage des Assoziat-

Modells beschreiben lassen wie auch mit der statistischen Näherung gut übereinstimmen, sind ebenfalls in entsprechender Weise durchgerechnet worden.

Im System Ni-Fe liegt in der Aktivitätskurve des Fe bei 900 °C ein Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden bei $N_{Fe}=0,33$ [28, 39]. Daraus folgt als einfachste Assoziatformel Ni_3Fe. Legt man nun der Modellrechnung eine Dissoziationskonstante

$$D = 2 \cdot 10^{-2}$$

für das rein chemische Modell bzw. eine Konstante

$$c = -1,4$$

für die statistische Näherung zu Grunde, so erhält man Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die größten Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten betragen 0,05, meist ist die Übereinstimmung jedoch besser.

Auch im System Au-Pd [5] liegt ein Schnittpunkt in der Aktivitätskurve des Pd bei $N_{Pd} = 0,48 \approx 0,5$ (650 - 750 °C). Bei der Interpretation der Meßwerte mit der Konstanten

$$c = -2,5$$

für die statistische Näherung ergibt Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ebenfalls innerhalb einer größten Abweichung von 0,05. Das Assoziatmodell liefert mit der Dissoziationskonstanten

$$D = 0,075$$

eine geringere Übereinstimmung mit den Meßwerten (größte Abweichung ca. 0,1). Als Assoziat wurde in beiden Berechnungen die Formel Au_2Pd angesetzt. Weitere Systeme, die sich ebenfalls mit Hilfe der hier abgeleiteten Modelle behandeln lassen sollten, können der Zusammenstellung auf Seite 8 entnommen werden.

Das System Fe_2O_3-Rh_2O_3

Als Beispiel für ein oxidisches System wurden Mischungen der dreiwertigen Eisen- und Rhodiumoxide behandelt. Diese bilden

bei Temperaturen von 1100 °C eine lückenlose Mischkristallreihe, wie in dieser Arbeit, sowie bei Kremp [5] und Kren, Szabo und Konczos [43] gezeigt wird. Die Aktivitätswerte für das Rh_2O_3 wurden von Kremp gemessen und zeigen ungewöhnliches Verhalten. Der Schnittpunkt liegt bei

$$N^{*}_{Rh_2O_3} = 0{,}67$$

Dies würde nach den früher abgeleiteten Formeln durch das Assoziat

$$2\ Rh_2O_3 \cdot 2\ Fe_2O_3$$

verursacht sein.

Die Frage, wie ein solches Assoziat in einem einphasigen Oxidgitter gedacht werden kann, ist nicht einfach zu beantworten. In einem Ionengitter liegen ja keine diskreten Moleküleinheiten vor, sondern nur eine Menge Ionen innerhalb bestimmter Teilgitter. Daher sollten solche Formulierungen nicht als Moleküle verstanden werden, sondern als Ausdruck für die Wechselwirkung der Kationen in der Sauerstoffionen-Matrix.

Geht man davon aus, daß das Sauerstoffionengitter als Grundgerüst vorliegt, so kann man sich in diesem Gerüst besondere Anordnungen von Fe- und Rh-Ionen vorstellen, welche Assoziatähnlichen Charakter haben. Diese könnten durch weitreichende Wechselwirkung unter Mitwirkung der Sauerstoffionen zusammengehalten werden. Ähnliche Ansätze werden auch zur Erklärung magnetischer Effekte herangezogen und dürften mit Vorsicht auf das Assoziat-Modell übertragbar sein.

Prinzipiell wäre es möglich, mit Hilfe von Ansätzen, wie sie von Driessens [92] in einer neueren Arbeit verwendet werden, die Aktivität der Verbindungen durch die Aktivität der Ionen auszudrücken. Es wird jedoch vorgezogen, die Notierung $2\ Rh_2O_3 \cdot 2\ Fe_2O_3$ beizubehalten, da diese in direktem Zusammenhang mit der Meßgröße steht und durch den Bezug auf die Ionen für die vorliegenden Rechenansätze keine wesentlich anderen Ergebnisse erhalten würden.

Meßwerte und errechnete Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

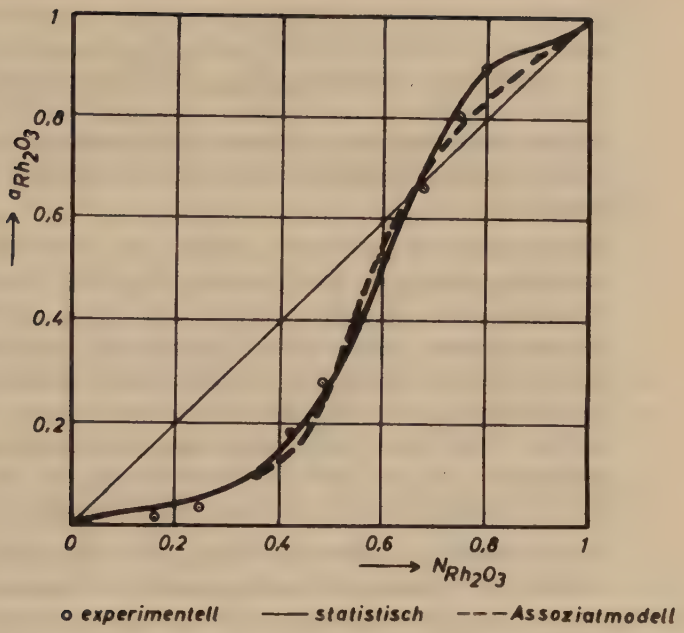

Bild 11: Gemessene und berechnete Aktivität des Rh_2O_3 im Mischkristall Rh_2O_3-Fe_2O_3 bei 1100 °C

Wie Bild 11 zeigt, lassen sich die gemessenen Werte $a_{Rh_2O_3}$ recht gut beschreiben durch das obige Assoziat mit der Konstanten

$$D = 0{,}012$$

oder auch durch einen statistischen Ansatz. Bei diesem fallen die Schwierigkeiten, welche oben für das Assoziatmodell im Falle einer oxidischen Mischung dargestellt wurden, weitgehend nicht ins Gewicht. Es muß lediglich erklärt werden, wie die Wechselwirkungskräfte zwischen den Kationen zustande kommen, welche durch Sauerstoffionen voneinander getrennt sind. Dies ist mit Hilfe der weitreichenden Wechselwirkungen ("Superexchange") ohne weiteres möglich [44].

Für das statistische Modell erhält man für die Konstante

$$c = -3{,}9$$

$$\log f_{Rh_2O_3} = c \cdot N_{Rh_2O_3} N_{Fe_2O_3}{}^2 [2\, N_{Fe_2O_3} - N_{Rh_2O_3}]$$

mit welcher über den gesamten Mischungsbereich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erzielt wird.

Die angegebenen Beispiele zeigen, daß mit Hilfe der beiden zuvor abgeleiteten Modelle ungewöhnliche Aktivitätskurven in meist guter Übereinstimmung mit dem Experiment erfaßt werden können. Treten Abweichungen auf, so liegen sie in allen behandelten Fällen unter 10% der beschriebenen Größe und dürfen daher als Effekte zweiter Ordnung klassifiziert werden. Außerdem liegen in dieser Größenordnung auch die Meßfehler bei der Aktivitätsermittlung, so daß auch von daher vorkommende Abweichungen erklärt werden können.

Zur Deutung der ungewöhnlichen Aktivitätskurven wurden Assoziate bzw. bevorzugte Konfigurationen herangezogen. Diese führen, wie Phasendiagramme der entsprechenden Systeme häufig ausweisen, unter anderen Bedingungen (tiefere Temperatur usw.) zur Ausbildung von Überstrukturen, also separaten Phasen. In anderen Fällen können doch Nahordnungseffekte in den Mischungen festgestellt werden. Ferner geht aus der Zusammenstellung der Systeme mit ungewöhnlichem Verhalten (s. Seite 8) hervor, daß hier vorwiegend Übergangsmetalle auftreten, welche zur Ausbildung kovalenter Bindungsanteile neigen.

Eine Schwierigkeit des chemischen Assoziatmodells liegt in der Unmöglichkeit einer exakten Integration nach Gibbs-Duhem. Meßergebnisse, welche den üblichen Henry-Bereich bei großer Verdünnung der Komponente B nicht aufweisen, lassen jedoch ohnehin die zur Integration notwendige Extrapolation der Meßwerte im Sinne eines Henry-Bereiches fragwürdig erscheinen. Darüberhinaus scheint es Systeme zu geben, wie z. B. die flüssigen Mischungen Butanol-2 mit Äthanol [45], in denen beide Aktivitätskurven gemessen wurden und die bei Weitem nicht die Integrationsbedingung nach Gibbs - Duhem er-

füllen. Dies alles bedeutet, daß die Bedingungen für die Integrierbarkeit einer Aktivitätskurve nach Gibbs-Duhem, welche früher als selbstverständlich erfüllt angesehen wurden, jeweils kritisch zu prüfen sind. Besonders problematisch ist dabei die Frage, ob ein Henry-Bereich oder ein zweiter Raoult-Bereich auftritt, weil letzterer unter Umständen sehr klein sein kann. Übersieht man ihn jedoch, so ist die gesamte Integration mit einem größeren Fehler behaftet.

Es heißt daher nicht "den Boden der Thermodynamik zu verlassen" [46], wenn die Integrationsmethode nach Gibbs - Duhem mit Vorsicht angewendet wird. Ihre Gültigkeit ist ja auf ihre Voraussetzungen beschränkt, und diese schliessen z. B. die Anwesenheit einer dritten Spezies außer den beiden Mischungspartnern aus.

Im Rahmen des gesteckten Zieles, den Verlauf ungewöhnlicher Aktivitätskurven durch ein geeignetes Modell im Wesentlichen beschreibbar zu machen, können die vorliegenden Betrachtungen also als brauchbar angesehen werden. Sie machen Vorstellungen wie eine Änderung der Wechselwirkung zwischen den Mischungspartnern in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis entbehrlich. Auch die Theorie vom Zusammenwirken zwischen innerem Druck und Verbindungsbildung, wie sie bei Taylor [29] zu finden sind, können durch den Ansatz einer"Verbindungsbildung"allein ersetzt werden.

Als besonders befriedigend erscheint der statistische Ansatz, da er sich im Rahmen der seit langem bekannten quasichemischen Näherung bewegt. Außerdem sind die numerischen Erfolge, wie die Beispiele zeigen, zuweilen besser als die des Assoziatmodells, und das Integrationsproblem tritt nicht in Erscheinung.

II. Krytomodifikationen

Problemstellung

Mischkristall-Bildung aus zwei festen Stoffen tritt im Allgemeinen nur unter bestimmten Bedingungen ein. Als Kriterien werden üblicherweise angegeben:

Gleichheit des Gittertyps
geringe Differenzen in den Gitterkonstanten (< 15%)
Gleichheit des Formeltyps

So sollten also z. B. NaCl und CsCl nicht mischbar sein, da weder der Gittertyp noch die Gitterkonstanten hinreichend übereinstimmen.

Es sind jedoch Fälle bekannt geworden, bei denen sich zwei kristalline Stoffe in beträchtlichem Maße ineinander lösen, obwohl die Gittertypen nicht übereinstimmen. Solche ungewöhnliche Mischkristallbildung findet man u. a. in den Systemen CoO-CuO, MgO-CuO, NiO-CuO, bei denen sich der monokline Tenorit CuO in kochsalzkubischen Oxiden XO mehr oder weniger weitgehend löst [47. 48]. Auch in anderen Arbeiten wird die erhebliche Löslichkeit des CuO in kubischen Oxiden hervorgehoben [49]. Auch das tetragonale Mn_3O_4, welches eine verzerrte Spinellstruktur besitzt, ist in kubischen Spinellen wie z. B. $MnRh_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $MnFe_2O_4$ in beträchtlichem Maße löslich. Die Lösungen behalten eine kubische Struktur. Umgekehrt löst der tetragonale Hausmannit in zuweilen beträchtlichem Maße kubische Spinelle auf. In diesen Systemen tritt also ungewöhnliche Mischkristallbildung an beiden Rändern der Mischungsreihen auf.

Um diese ungewöhnlichen Lösungsvorgänge zu verstehen, wendet man mit Vorteil ein Gedankenexperiment an. Der Stoff A, welcher in B gelöst werden soll, wird zunächst durch Energiezufuhr in eine weniger stabile Modifikation überführt, welche die gleiche Struktur besitzt wie der Stoff B. Hierauf wird die Lösung der beiden Stoffe bei hinreichender Übereinstimmung der Gitterkonstanten keine Schwierigkeit bereiten.

Die im Gedankenexperiment als Zwischenstufe auftretende Modifikation wäre normalerweise bei den herrschenden Bedingungen nicht existenzfähig, sondern nur unter anderen Versuchsbedingungen, oder sie könnte sogar in reinem Zustand unbekannt sein.

Mischt man also CuO mit kubischen Oxiden, so wäre das CuO zunächst in Gedanken in ein kochsalzkubisches CuO zu überführen, welches allerdings in freier Form unter keinen Bedingungen bekannt ist. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Gitterkonstanten der Mischungssysteme so verlaufen, als sei tatsächlich an allen Mischungen ein einheitliches kubisches CuO beteiligt [47,48].

Im Falle des tetragonalen Mn_3O_4 wäre dieses zunächst in die verwandte kubische Form zu überführen, welche dann in den kubischen Spinellen löslich wäre. Die kubische Form des Mn_3O_4 ist zwar bei den Versuchstemperaturen nicht beständig, sie tritt jedoch über 1170 °C in reiner Form als stabile Phase auf [50].

Eine Modifikation eines Stoffes, welche unter den gegebenen Bedingungen rein nicht stabil wäre, jedoch in gelöster Form in einer Mischung vorliegend gedacht werden kann, soll Kryptomodifikation genannt werden [51].

Durch Vermessung der kristallographischen und thermodynamischen Eigenschaften solcher Mischsysteme können u. U. thermodynamische und kristallographische Daten der Kryptomodifikationen durch Extrapolation gewonnen werden. Ferner sollte es möglich sein, an verschiedenen Mischungen mit ein und derselben Kryptomodifikation übereinstimmende Eigenschaften derselben zu ermitteln. Solche Ergebnisse würden die Vorstellung von Kryptomodifikationen unterbauen.

Soweit diese Ziele mit Röntgenbeugungsmethoden erreicht werden können, sind sie Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Experimentelles Verfahren

Substanzen

Als Ausgangsmaterial für die verschiedenen Mischungen wurde benutzt:

Al_2O_3 welches durch längeres Glühen von $Al_2O_3 \cdot H_2O$ der Firma Merck, Darmstadt, bei Temperaturen über 1100 °C in eine nicht hygroskopische Wägeform gebracht worden war.

Ag wurde durch Reduktion von $AgNO_3$ mit Formalin in ammoniakalischer Lösung gefällt, gewaschen und über P_2O_5 in einer Vakuum-Trockenpistole getrocknet. Durch Aussieben konnte daraus ein feines Pulver gewonnen werden.

Au wurde aus handelsüblichem Feingold durch Auflösen in Königswasser und Reduktion mit $FeSO_4$ gewonnen. Es wurde gewaschen, getrocknet und ein feines Pulver ausgesiebt.

BaO_2 wurde als "BaO_2 wasserfrei" von Riedel - de Haen bezogen und nach jodometrischer Bestimmung des Peroxidsauerstoffs ohne Weiteres verwendet.

Co_3O_4 entstand beim vorsichtigen Erhitzen von $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, welches analysenrein von Merck, Darmstadt, bezogen wurde. Es ergab sich ein schwarzes Oxidpulver, welches wochenlang im Sauerstoffstrom bei 800 °C getempert werden mußte. Nur so konnte ein definiertes Produkt erhalten werden (siehe weiter unten).

Cu wurde als elektrolytisch hergestelltes Pulver von Merck bezogen.

CuO wurde als handelsübliche analysenreine Substanz bezogen und im Sauerstoffstrom bei ca. 750 °C etwa drei Tage zur Erzielung eines definierten Sauerstoffgehaltes geglüht.

MnO wurde aus $MnCO_3$ durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei ca. 1000 °C gewonnen. Seine hellgrüne Farbe blieb auch beim Zermahlen weitgehend erhalten, wenn nach kurzen Reibvorgängen (höchstens 30 Sekunden) in einer elektrischen Reibmühle der zerriebene Teil jeweils abgesiebt

wurde.

NiO konnte in gleicher Weise wie Co_3O_4 durch Zersetzen seines Nitrates erhalten werden. Es wurde bei 1100 °C im Sauerstoffstrom einige Tage geglüht.

Rh_2O_3 wurde in reinster Form von Degussa, Hanau/Main, bezogen. Soweit sein Sauerstoffgehalt nicht der Formel entsprach, wurde durch Glühen im Sauerstoffstrom bei 1100°C der formelmäßige Gehalt erreicht.

Reinster Sauerstoff wurde elektrolytisch aus einer Lösung von 30 Gewichtsprozent KOH in Wasser gewonnen. Da die bisher verwendeten Elektrolysezellen zur Verwendung an Strömungsöfen eine zu geringe Leistung hatten, wurde eine verbesserte Zelle konstruiert.

Die bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Zellen, welche bei Stemmler [52] beschrieben sind, arbeiteten nach dem Tauchglocken-Verfahren. Wegen der ungünstigen Anordnung der Elektroden findet jedoch eine Gasentwicklung nur an den untersten Kanten der Elektroden statt. Die Folge ist ein hoher Spannungsbedarf, große Wärmeentwicklung und geringe Stromstärke. Die Höchstleistung lag bei 5 Ampere, wozu eine Spannung von ca. 15 Volt benötigt wurde.

Nach dem neuen Entwurf wurde die Elektrolyse in einer Wanne aus Polypropylen ausgeführt, welche im Tiefziehverfahren hergestellt wurde und ca. 6 Liter faßt. Entsprechend Bild 12 befand sich in dieser Wanne eine langgestreckte Tauchzelle aus verschweißtem Polypropylen, in welcher die Sauerstoffelektrode aus Nickeldraht-Netz untergebracht war (vgl. Bild 12, Teil A). Außerhalb der Tauchglocke war die Wasserstoffelektrode befestigt (Teil B), welche ebenfalls aus Nickeldraht-Netz bestand. Beide Elektroden waren sehr lang gestreckt und an der längsten Kante schräg gegeneinander geneigt. Dieser Aufbau ermöglicht einen sauberen Abzug der Gase und eine günstige Verteilung der elektrischen Feldlinien. So konnte erreicht werden, daß der Abscheidungsvorgang über der gesamten Elektrodenfläche stattfand.

Es wurde ein Zellenwiderstand von 0,2 - 03 Ohm erreicht,

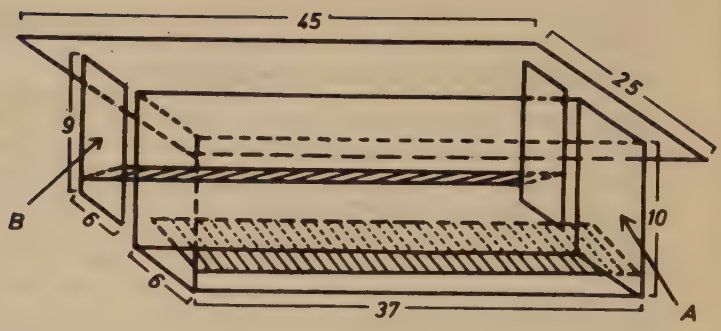

Bild 12: Tauchzelle der Sauerstoffelektrolyse
Material: Polypropylen 5 mm stark, Maße in cm

weshalb selbst bei Belastung mit 20 Ampere nur 6 - 8 Volt Betriebsspannung nötig waren. Die Wärmeentwicklung hielt sich daher in Grenzen und bewirkte bei 15 Ampere Dauerlast ohne Wasserkühlung nur eine Arbeitstemperatur von ca. 60°C. Wegen der großen Flüssigkeitsmenge war die Erwärmung außerdem sehr langsam, so daß etwa einstündige Spitzenlasten von 15 - 20 Ampere nur eine unwesentliche Erhitzung der Anlage bewirkten.

Das entweichende Gas durchlief eine kleinen Liebigkühler, der im Falle größerer Erhitzung eine Destillation des Wassers verhindern sollte. Danach folgte ein Blasenzähler mit 30% KOH und ein Trockenrohr mit Silikagel. Das getrocknete Gas wurde von etwa mitgerissenem Wasserstoff in einem Kontaktofen mit BASF-Katalysator BTS bei 400 °C befreit und erneut über KOH und P_2O_5 getrocknet. Die Einzelteile der Anlage waren durch Normschliffe verbunden, auch der Übergang von der Polypropylenzelle auf die Glasaufbauten war als Normschliff ausgebildet.

Alle Ausgangssubstanzen wurden röntgenographisch kontrolliert, wobei jeweils ein reines und scharfes Diagramm der erwarteten Substanzen erschien.

Aufbau der Öfen

Zur Herstellung der Proben wurden Röhrenöfen mit waagerechten Pythagorasrohren der Abmessung 21 x 17 x 600 mm verwendet. Die Rohre lagen in waagerechten durchbohrten Metallkernen. Diese befanden sich innerhalb eines keramischen Rohres, welches die Heizwicklung trug. Die Heizelemente waren in Al_2O_3 in dicker Schicht eingebettet und mit einem Asbestmantel abgeschlossen. Diese Öfen besaßen eine große thermische Trägheit. Zusammen mit einer stabilisierten und durch einen Ringkerntrafo geregelten Speisespannung ergab sich eine gute Temperaturkonstanz. Auch ohne Nachregelung wurden Abweichungen von mehr als ± 5° von der Solltemperatur über lange Zeit selten beobachtet.

Die Temperaturen wurden durch Thermoelemente aus Pt-PtRh 10% in Al_2O_3-Schutzrohren ermittelt und mit einem Kompensationsmeßgerät (Doranbrücke) auf 1 µV genau gemessen. Durch Vergleich der Thermoelemente mit einem Eichelement konnte der Meßfehler bei ca ± 1° gehalten werden. Die gesamte Temperaturungenauigkeit lag also höchstens bei ± 5 - 6°.

Herstellung der Proben

Die Proben wurden durch Zusammenwiegen auf einer Analysenwaage dosiert und in einer Achatreibschale sorgfältig gemischt. Sie konnten in Schiffchen aus Al_2O_3 in die Röhrenöfen gebracht werden, wo sie unter strömendem Sauerstoff oder Luft längere Zeit, in jedem Fall mehr als 50 Stunden bei der gewünschten Temperatur gehalten wurden.

In speziellen Fällen, so z. B. im System Cu-Ag, mußten alle Versuche im Vakuum durchgeführt werden. Dazu wurden die Proben in ein Pythagorasrohr mit Normschliff gebracht, mit einem Schliffkern mit Glashahn verschlossen und die Luft mit einer Drehkolbenpumpe entfernt. Die ausgepumpten Rohre wurden dann vorsichtig in die heißen Öfen eingeführt.

Die geglühten Proben wurden durch rasches Herausziehen aus

den heißen Öfen abgeschreckt. Dies genügte in den meisten Fällen, um den Hochtemperaturzustand der Proben einzufrieren. Als Kriterium wurde die Reproduzierbarkeit der Meßwerte bzw. ihre Konsistenz untereinander herangezogen.

Wo das Abschrecken in Luft nicht genügte, konnten durch Stürzen in destilliertes Wasser die Proben innerhalb weniger Sekunden auf weniger als 100 °C abgekühlt werden. Um Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde das Wasser sofort dekantiert und die Probe in analysenreinem Isopropanol aufgenommen. Dieser wurde mehrmals gewechselt und dekantiert. Beim Zerreiben in der Achatreibschale verflüchtigte sich der verbliebene Rest.

Durch das Abschrecken wurden in fast allen Fällen Entmischungsvorgänge und chemische Reaktionen vermieden, da diese ja eine gewisse Zeit benötigen. Es wird jedoch angenommen, daß die Änderungen der Kristallstruktur in besonderen Fällen nicht immer vermieden werden konnten, da diese rascher verlaufen könnten als chemische Vorgänge.

Untersuchungsmethoden

In den meisten Fällen konnte die Zusammensetzung der Proben aus der Einwaage ermittelt werden. Dies war immer der Fall, wenn Oxide unedler Metalle mit geringer Verdampfungstendenz eingesetzt wurden.

Falls nötig und möglich, wurde zusätzlich der Sauerstoffgehalt durch eine Reduktionsanalyse ermittelt. Dazu erhitzt man eine Probe von einigen hundert Milligramm bei Temperaturen bis zu 700 °C im Wasserstoffstrom und wägt nach dem Erkalten das erhaltene Metall zurück. In einigen Fällen war auch eine analytische Bestimmung des Metallverhältnisses nötig.

Zur Röntgenbeugungsuntersuchung stand ein Gerät der Firma Siemens, der Generator Kristalloflex 4, zur Verfügung. Die Generatorröhre besaß zwei Strichbrennflecke und einen quadratischen Brennfleck, woran eine Debye-Scherrer-Kammer oder ein Zählrohrgoniometer betrieben wurden.

Die Debye-Scherrer-Kammer besaß einen Durchmesser von

57,5 mm und wurde in solchen Fällen benutzt, wo die Kristallpulver unter Luftabschluß untersucht werden mußten. Dies konnte durch Abschmelzen der Kapillaren leicht bewirkt werden. Die durchschnittliche Belichtungszeit war durch Einsatz von Spaltblenden im Höchstfall 1 Stunde womit eine Entwicklungszeit der Filme von 4 - 5 Minuten erreicht werden konnte.

Soweit es möglich war, wurden alle Beugungsmessungen mit einem Zählrohrgoniometer ausgeführt. Dieses besaß einen Durchmesser von 360 mm und war mit einem Szintilationszähler (NaJ-Tl mit anschließendem Photomultiplier),später auch mit einem Proportionalzähler ausgerüstet. Das Gerät erlaubt gute Übersichtsaufnahmen in etwa einer Stunde zu erhalten. Feinmessungen bestimmter Interferenzen waren in wenigen Minuten ausgeführt und gewöhnlich auf besser als eine Winkelminute reproduzierbar. Wegen dieser Vorteile an Schnelligkeit und Genauigkeit wurden alle Messungen, soweit dies möglich war, mit dem Goniometer ausgeführt.

Die Proben wurden in Pulverform in eine Vertiefung eines PVC-Plättchens gebracht, wo sie mit dem Spatel festgedrückt, mit einer scharfen Kante abgezogen und vorsichtig glattgestrichen wurden. Auf diese Weise konnte erreicht werden, daß die Präparatoberfläche auf besser als 0,05 mm in der Oberfläche des PVC-Plättchens lag. Das Plättchen wurde in dem justierten Präparateträger des Goniometers befestigt.

Die Zählrohrwerte konnten sowohl in einem elektronischen Zählwerk mit angeschlossener elektronische Uhr als auch graphisch festgehalten werden. Die Impulse durchliefen nach einer Former- und Begrenzerstufe einen Mittelwertbilder, dessen Ausgangswert mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet wurde.

Von besonderer Bedeutung war die Ausschaltung des mechanischen Spiels in den Antriebselementen des Goniometers und die Beseitigung der Trägheit des Schreibers. Das mechanische Spiel kann bewirken, daß erst einen Augenblick nach Einschalten des Goniometermotors sich das Goniometer in Bewegung setzt. Läßt man jedoch das Goniometer mit Hilfe des Motors in der

vorgesehenen Aufnahmerichtung in die Startposition laufen und stoppt es dort, so tritt beim erneuten Anlaufen in der gleichen Richtung kein Spiel mehr auf. Zur Aufnahme wurde das Goniometer bei laufendem Schreiber in dem Augenblick gestartet, wo der Schreiber eine Linie auf dem Aufnahmepapier überschritt. So konnte außerdem eine genaue Synchronisation von Schreibpapier und Goniometer erreicht werden.

Um die Trägheit des Schreibers auszugleichen, wurde jede Feinmessung sowohl von größeren als auch von kleineren Winkeln her durchgeführt. Als Meßwert wurde der Mittelwert beider Durchgänge angenommen [53].

Die Schreiberprotokolle ließen meist ohne Weiteres die Interferenzlinien einschließlich der van Arkel-Aufspaltung erkennen. Vermessen wurde grundsätzlich die Lage der $K\alpha_1$-Linie. Hierzu wurde der Mittelpunkt der Halbwertslinie benutzt [53].

Soweit wegen besonders schwacher oder stark verbreiteter Interferenzen eine Trennung der $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Linien nicht möglich war, wurde entweder der Mittelpunkt der gesamten Interferenz mit Hilfe der mittleren Wellenlänge für beide Strahlenarten ausgewertet, oder es wurde der Extremwert als Lage des $K\alpha_1$-Peaks angenommen. Zuweilen war es auch nützlich, den Extremwert durch Extrapolieren der Schultern einer Interferenzaufnahme schärfer bestimmen zu können. Innerhalb eines Mischungssystems wurde jeweils durchgehend nach einer der angegebenen Methoden ausgewertet, so daß die Werte innerhalb eines Systems von daher vergleichbar sind.

Das Goniometer wurde an jedem Meßtag mit Hilfe der Umlegemethode nach Cornu [53] geeicht. Mit einer guten Eichprobe, am besten Goldpulver, wird die Lage einer Interferenzlinie auf dem Goniometerkreis einmal rechts und einmal links vom Nullpunkt bestimmt, wobei das Präparat jeweils um 180° gedreht wird. Sollte der Brennfleck nicht exakt an der Stelle 180° des Meßkreises liegen, so wird die eine Aufnahme um einen kleinen Fehler zu große, die andere um denselben Fehler zu kleine Winkelablesungen ergeben (Bild 13). Der Feh-

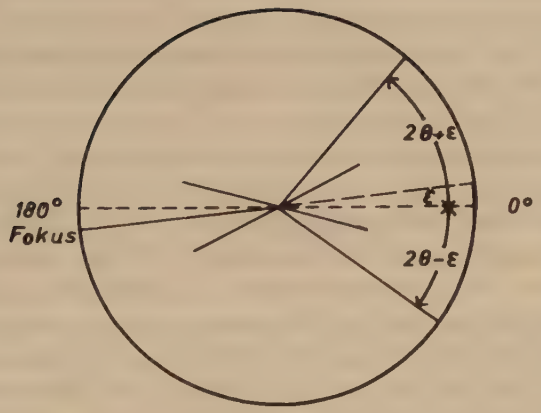

Bild 13: Eliminierung der Abweichung 180°-Brennfleck nach der Umlegemethode

ler selbst läßt sich dann als die Hälfte der Differenz beider Ablesungen bestimmen.

Die bei der Eichung ermittleten Fehlerwerte wurden bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt. Nur wenn die Korrekturwerte wesentlich über eine Winkelminute hinausgingen, wurde die Einstellung des Goniometers selbst korrigiert. Dies war jedoch fast nie notwendig.

Fehlerbetrachtung

Für die Beurteilung der Meßwerte sind folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen:

Fehler in der Zusammensetzung der Probe

sind bei den Herstellungsmethoden kaum zu befürchten. Die Einwaagen waren auf 0,1 mg genau, was einen Fehler von

höchstens 0,05% auf die Zusammensetzung bei Einwaagen von wenigstens 200 mg ergibt. Da bei der Reaktion der Proben im Ofen Materialverluste und Nebenreaktionen, z. B. mit dem Schiffchenmaterial weitgehend ausblieben, wird das Mischungsverhältnis sicher genauer als ± 0,5% angegeben werden können.

Soweit der Sauerstoffgehalt bestimmt wurde, war die Einwaage so gehalten worden, daß die nötige Genauigkeit erreicht wurde. Bei Einwaagen von ca 500 mg und Sauerstoffgehalten von größenordnungsmäßig 10% war eine Genauigkeit von ± 0,1% zu erwarten. Selbstverständlich wurde durch die üblichen analytischen Maßnahmen ein größerer zufälliger Fehler aus dem Analysenverfahren selbst vermieden. Die Schiffchen wurden vor der Benutzung im Wasserstoffstrom konstant geglüht und in Exsikkatoren über festem KOH aufbewahrt. Vor jeder Wägung wurde die Probe etwa 15 Minuten zum Temperaturausgleich bei der Waage belassen.

Fehler bei der Röntgenbeugungsuntersuchung

Da fast alle Proben mit dem Goniometer untersucht wurden, genügt eine Fehlerbetrachtung für dieses Gerät. Dabei ist zu unterscheiden zwischen den zufälligen Fehlern der einzelnen Messung und den systematischen Fehlern, die in der Meßanordnung begründet liegen. Verwendet man bei der Justierung des Gerätes die Umlegemethode und schaltet mechanisches Spiel und Schreibberträgheit nach den erwähnten Methoden aus, so ist die Winkelablesung am Goniometer nachweislich auf besser als eine Winkelminute reproduzierbar. Diese Ablesung stellt jedoch den doppelten Beugunswinkel 2 Θ dar, wodurch sich der Fehler auf den Beugungswinkel nochmals halbiert.

Wertet man nun die Interferenzlagen für ein kubisches Gitter nach der Formel aus

$$\sin^2\Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

so ergibt sich für den relativen Fehler in a

$$\left|\frac{da}{a}\right| = \left| d \ln \sin \Theta \right| = \left|\frac{\cos \Theta \cdot d\Theta}{\sin \Theta}\right| = \left| d\Theta \cdot \mathrm{ctg}\, \Theta \right|$$

Da die Funktion ctg Θ für $\Theta \to 90^{\circ}$ gegen null geht, wird der Fehler relativ umso kleiner, je größer die Aufnahmewinkel sind. Man darf daher erwarten, daß bei Aufnahme mehrerer Inteferenzen bei verschiedenen Winkellagen und Extrapolation der Meßwerte auf $\Theta = 90^{\circ}$ die Fehler weitgehend beseitigt werden. Um eine lineare Extrapolation zu ermöglichen, wurden die Gitterkonstanten jedoch in gebräuchlicher Weise gegen $\cos^2\Theta$ bzw. $\sin^2\Theta$ aufgetragen und auf $\cos^2\Theta = 0$ oder $\sin^2\Theta = 1$ extrapoliert.

Da dieses Verfahren bei Mischungen oft wegen der verbreiterten und geschwächten Interferenzen nicht anwendbar war, wurde meist eine günstige Interferenz bei möglichst großen Winkeln vermessen und der entsprechende Fehler in Kauf genommen. Dies war umso leichter möglich, als selbst dann die zufälligen Fehler nur höchstens ± 0,01% betrugen. Nur wenn die Interferenzen stark verbreitert waren, enstand eine Unsicherheit in der Angabe der Winkellage, welche zu einer Verdoppelung des Fehlers führen dürfte.

Die Fehlerwerte sind jeweils berechnet worden und werden zusammen mit den Ergebnissen tabelliert. Der systematische Fehler entsteht durch die konstruktiven Merkmale der Meßanlage und durch die Besonderheiten der Auswertung (Benutzung des Mittelpunktes der Halbwertslinie). Bei der Extrapolation wird er ebenfalls stark verringert, jedoch nicht völlig eliminiert. Vor allem aus der Bestimmung der Winkelwerte auf dem Schreiber-Protokoll entstehen Abweichungen, welche sich beim Vergleich der Messungen mit Literaturdaten bemerkbar machen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß dieser Fehler einen weitgehend konstanten Wert hat, welcher als Korrekturwert berücksichtigt werden kann [53]. Er beträgt stets - 0,0003 a,d.h. die gemessenen Gitterkonstanten sind um 0,03% zu klein.

Beim Vergleich der eigenen Messungen untereinander ist dieser Fehler ohne Bedeutung. Er wird daher nur beim Vergleich von Präzisionsmessungen mit der Literatur berücksichtigt.

Fehler in der Temperaturzuordnung sind von Seiten der Versuchstechnik her zunächst zu etwa ± 5° anzugeben, wie bereits erörtert wurde. Eine gewissen Unsicherheit erhalten diese Werte durch die Abschreckmethoden. Es wird jedoch angenommen, daß Änderungen in der Zusammensetzung der Mischphasen weitgehend unterdrückt werden konnten, so daß aus diesem Grunde die Temperaturzuordnung auf ± 10° als gegeben angenommen wird. Sollten besonders schnelle Modifikationswechsel eintreten, so könnten diese möglicherweise die Temperaturzuordnung schwieriger gestalten.

Systeme mit Mn_3O_4

1. Das System $MnRh_2O_4$-Mn_3O_4*)

Literaturübersicht

Mn_3O_4 besitzt bei Temperaturen unterhalb ca. 1170 °C [54] ein tetragonal-verzerrtes Spinellgitter mit den Konstanten a = 8,14 Å und c = 9,42 Å (bei Zimmertemperatur) [55]. Oberhalb dieser Temperatur wandelt sich der Spinell in die kubische Modifikation um, deren Gitterkonstante zu 8,4 - 8,7 Å angegeben wird [50].

Der Spinell $MnRh_2O_4$ wurde von Bertaut, Forrat und Dulac [56] dargestellt und seine Struktur als spinellkubisch mit einer Gitterkonstanten a = 8,61$_3$ Å angegeben. Auch Khanolkar [57] findet einen solchen kubischen Spinell mit der Gitterkonstanten a = 8,60 Å, gibt jedoch daneben eine verbindung $MnRhO_3$ an, welche ebenfalls kubisch mit einer Konstanten a = 8,57 Å kristallisieren soll. Über die magnetischen Eigenschaften des Spinells berichtet Blasse [44].

In der Verfolgung früherer orientierender Messungen von Finkener [58] findet Hennings [59] durch isotherme Abbau-

*) Teilweise enthalten in [122].

ten ebenfalls den Spinell $MnRh_2O_4$, welcher kaum Rh_2O_3, wohl aber beträchtliche Mengen Mn_3O_4 lösen sollte. Die Messungen umfassen jedoch nicht den gesamten Bereich von Mn_3O_4 bis $MnRh_2O_4$, so daß Aussagen über eine Mischungslücke dort nicht möglich waren. Es erschien daher wünschenswert, durch röntgenographische Messungen Aussagen über den Spinell, die Mischbarkeit der Komponenten und die Gitterkonstanten der Mischphase zu erhalten.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Geeignete Mengen MnO wurden mit der entsprechenden Menge Rh_2O_3 verrieben, so daß Mischungen von insgesamt etwa 1 g entstanden. Diese wurden in Schiffchen von Al_2O_3 bei 1100°C und 1 atm O_2 etwa 50 Stunden geglüht und durch rasches Herausziehen aus dem Ofen abgeschreckt. In einigen Fällen wurden die Gemische zur Einsparung von Rh_2O_3 auch aus bereits vorliegenden Gemischen durch Zugabe von MnO hergestellt.

Ein Versuch, den Sauerstoffgehalt der Proben durch Reduktion zu bestimmen, scheiterte an der Mischbarkeit des Mn mit Rh. Man konnte erwarten, daß Rhodiumoxid bis zum Metall, das Manganoxid zu MnO reduziert würde. Wegen der Möglichkeit, Mn in Rh zu lösen, wodurch die Mn-Aktivität stark vermindert wird [60], wird jedoch der Zersetzungsdruck des MnO angehoben und soviel MnO reduziert, bis die Aktivität des Mn in der Legierung einen Gleichgewichtswert erreicht. Daher konnten die Ergebnisse der Reduktionsanalysen nicht ausgewertet werden. Es wurde angenommen, daß der Sauerstoffgehalt im Sinne der Spinellbildung nahezu stöchiometrisch sei.

Die abgeschreckten Proben wurden in der Achatreibschale gepulvert und mit dem Zählrohrgoniometer untersucht. Dabei mußte Cu-Kα-Strahlung verwendet werden ($\lambda\alpha_1$=1,5405 Å), da diese mit einem Diskriminator gut von der Mn-Fluoressenz

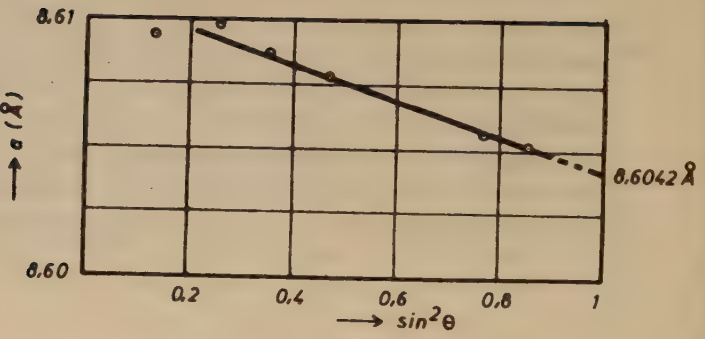

Bild 14: Extrapolation der Gitterkonstante von $MnRh_2O_4$ auf $\Theta = 90^\circ$ bzw. $\sin^2\Theta = 1$

unterschieden werden konnte, Cr-Strahlung aber viel zu weich erschien.

Die Interferenzen des reinen Spinells $MnRh_2O_4$ wurden über einen weiten Winkelbereich registriert und geeignete Interferenzen bei Winkelgeschwindigkeiten von 0,25 °/min fein vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und in Bild 14 dargestellt. Daraus konnte durch Extrapolieren der Gitterkonstanten auf $\sin^2\Theta = 1$ eine Gitterkonstante von

$$a = 8{,}6068 \pm 0{,}0006 \text{ Å}$$

erhalten werden. Diese stimmt mit den bisher in der Literatur angegebenen Werten von 8,60 - 8,61 Å sehr gut überein. Die systematische Korrektur der Werte nach Neff [53] von + 0,0003·a ist hierin bereits enthalten.

Für die binären Mischungen wurden die Interferenzen (440) herangezogen, welche bei etwa $2\Theta = 60^\circ$ lagen. Interferenzen bei größeren Winkeln waren wegen einer deutlichen Linienverbreiterung in den meisten Fällen nicht genügend genau anzugeben, weshalb die Genauigkeit hierdurch nicht zu steigern war.

Die Lage der Interferenzen und die daraus errechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle 7 und Bild 15 dargestellt. Sie

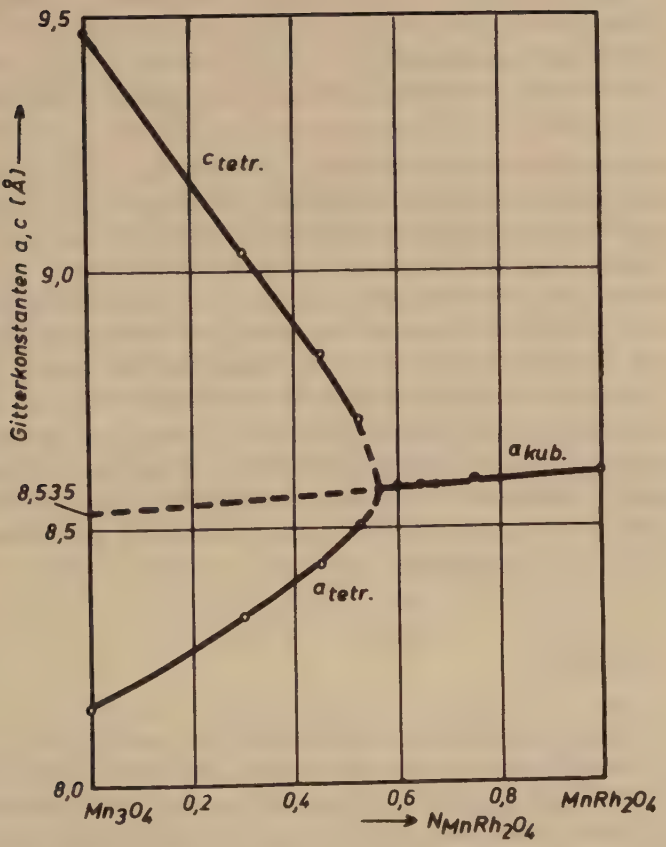

Bild 15: Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-$MnRh_2O_4$ nach Abschrecken von 1100 °C

folgen in Rh-reichen Gemischen einer Geraden ähnlich einer Vegard-Geraden. Bei einem kritischen Wert, welcher bei $N_{Mn_3O_4}$ = 0,46 liegt, ändert sich die Struktur jedoch sprunghaft und wird tetragonal. Die tetragonalen Gitterkonstanten der weiteren Mischungen laufen dann entlang mäßig gekrümmter Linien zu den Werten für reines Mn_3O_4. Hierfür wurden aus den Interferenzen 440/044 die Konstanten a = 8,150 Å, c = 9,469 Å erhalten. Diese Werte sind in sehr guter Über-

einstimmung mit anderen neueren Messungen. So finden Tret'jakov und Mitarbeiter [61] für den bei 1000 °C getemperten Hausmannit a = 8,145 Å, c = 9,464 Å. Die Abweichung der beiden Ergebnisse voneinander liegt also innerhalb der Fehlergrenze.

Da zwischen zwei Substanzen mit verschiednem Gittertyp gewöhnlich eine Mischungslücke erwartet wird, wurden in dem kritischen Gebiet mehrere Messungen vorgenommen, um eine solche zu finden (s. Tabelle 7). Es ergab sich jedoch, daß ein Diagramm, welches gleichzeitig kubische und tetragonale Interferenzen enthalten sollte, nicht zu erhalten war. Sollte also zwischen den beiden Lösungsbereichen eine Mischungslücke vorhanden sein, so müßte ihre Ausdehnung weniger als 3 Mol% betragen. Da dies wenig wahrscheinlich ist und die Meßwerte im Diagramm einem gemeinsamen Punkt zustreben, wird angenommen, daß in diesem System unter den vorliegenden Bedingungen eine Mischungslücke nicht vorkommt.

Diskussion

Bei der vorliegenden Untersuchung muß wegen der experimentellen Technik angenommen werden, daß zwar eine Entmischung oder chemische Reaktion der Proben beim Abschrecken nicht eintrat. Wohl aber wird sich unvermeidlich bei bestimmten Mischungsverhältnissen ein Modifikationswechsel von kubisch nach tetragonal vollziehen.

Die Versuchstemepraturen von 1100 °C liegen nur wenig unterhalb der Umwandlungstemperatur von Hausmannit in den kubischen Spinell. Es ist daher verständlich, daß nur ein geringer Energieaufwand erforderlich ist, um den tetragonalen Mn_3O_4 in eine kubische Form zu überführen und in dem kubischen $MnRh_2O_4$ zu lösen. Daher dürfte bei der Versuchstemperatur bis zu recht hohen Mn-Gehalten eine kubische Mischphase vorliegen.

Beim Abschrecken der Gemische tritt offensichtlich keine

Entmischung ein, wohl aber könnten die bei hoher Temperatur kubischen Mischungen in eine tetragonale Form übergehen. Daher entspricht der Übergang von kubisch zu tetragonal bei $N_{MnRh_2O_4} = 0,46$ nicht unbedingt genau dem bei 1100 °C zu erwartenden Wert.
Es ist jedoch nicht zu befürchten, daß die einphasigen Mischungen bei 1100 °C nicht vorgelegen hätten und etwa erst beim Abschrecken entstanden sein könnten. Für die Versuchstemperatur kann daher gesagt werden, daß sämtliche Proben einphasig kubisch oder tetragonal waren, und daß eine Mischungslücke zwischen beiden Phasen nicht beobachtet wurde. Der Umwandlungspunkt dürfte aber bei etwas Mn-reicheren Mischungsverhältnissen liegen.

Die Erscheinung, daß eine kubische und eine nahe verwandte tetragonale Phase ohne Mischungslücke aneinander grenzen, ist speziell bei Spinellgemischen verschiedentlich berichtet worden. So treten bei Finch, Sinha und Sinha [62] Ferrit-Gemische auf, welche keine Mischungslücke zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase zeigen. Auch Wickham und Croft [63] finden dieses Ergebnis für das System Mn_3O_4-Co_3O_4.
Finch, Sinha und Sinha ebenso wie Wickham und Croft nehmen an, daß für das Auftreten einer tetragonalen Phase eine bestimmte Konzentration an Mn^{3+} auf den Oktaederplätzen des Spinellgitters notwendig ist. Sobald etwa 60% der Oktaederplätze damit besetzt sind, sollte die Umwandlung in den tetragonalen Spinell eintreten. Dies könnte erklären, warum beim Phasenübergang keine Mischungslücke, sondern nur eine unstetige Änderung der Gitterkonstanten eintritt.

Es muß jedoch gefragt werden, wie in einem solchen Fall die thermodynamischen Eigenschaften, insbesondere das Aktivitätsdiagramm, verlaufen. Üblicherweise tritt ja zwischen zwei Phasen im Falle einer Mischungslücke im Aktivitätsdiagramm eine Horizontale für den zweiphasigen Bereich auf. Eine Skizze dieses Falles gibt Bild 16. Wenn nun eine Mischungslücke fehlt, so sollten die beiden Äste der Aktivitätskurven ohne Horizontale, aber unstetig, ineinander

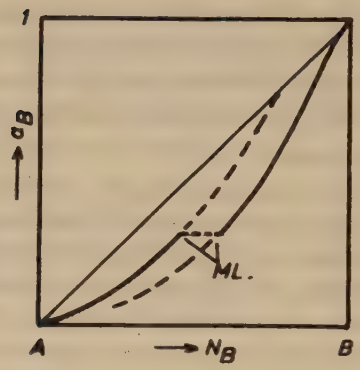

Bild 16: Aktivitätsbild einer binären Mischung mit Mischungslücke (Skizze)

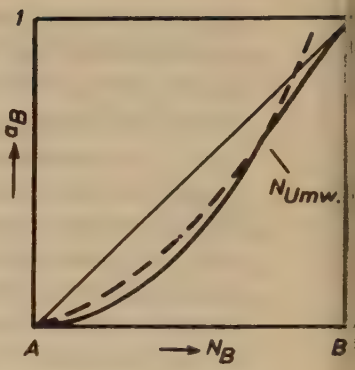

Bild 17: Aktivitätsbild eine Mischung mit Umwandlungspunk ohne Mischungslücke (Skizze)

übergehen.

Da die Umwandlung des tetragonalen Spinells in die kubische Form unterhalb des Umwandlungspunktes unter Energieaufwand vor sich geht, wird die Aktivität des kubischen Mn-Spinells größer sein als die des tetragonalen, bezogen auf denselben Vergleichszustand. Nach Bild 17 sollte dann ein unstetiger Übergang auftreten, wenn sich die beiden Aktivitätskurven schneiden, denn es wird ja immer derjenige Stoff stabil sein, welcher unter den Versuchsbedingungen die geringere Aktivität besitzt. Demzufolge muß die experimentelle Aktivitätskurve beim Schnittpunkt von der einen auf die andere Kurve übergehen. Es entsteht eine Unstetigkeit. Da die Meßwerte bei Hennings [59] in dem betreffenden Bereich nicht zahlreich genug sind, kann diese Folgerung leider nicht endgültig an der Erfahrung geprüft werden, doch zeigen sich Anzeichen für ein solches Verhalten (Bild 18).

Betrachtet man die Gitterkonstanten der kubischen Mischphasen für sich, so überrascht die Tatsache, daß diese auf einer Geraden ähnlich einer Vegard-Geraden liegen. Diese führt bei der Extrapolation auf reines Mn_3O_4 zu einem Wert a = 8,535 Å (vgl. Bild 16). Faßt man also die Gerade als eine Vegard-Ge-

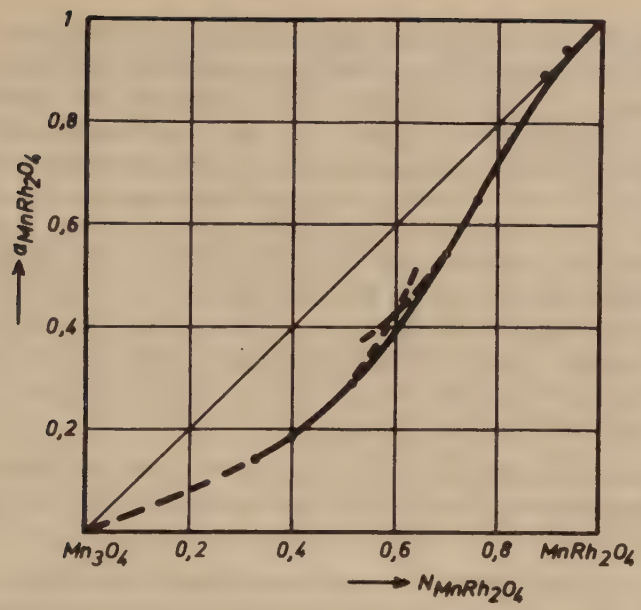

Bild 18: Aktivität des $MnRh_2O_4$ in Mischkristallen mit Mn_3O_4 Anzeichen für einen Umwandlungspunkt [59]

rade auf, so würde diese die Mischung von $MnRh_2O_4$ mit einem kubischen Mn_3O_4 beschreiben, dem die oben genannte Gitterkonstante zukäme. Da kubisches Mn_3O_4 jedoch bei 1100° nicht stabil ist, kommt dem kubischen Lösungspartner eine stabilisierende Wirkung auf das erst bei höheren Temperaturen existenzfähige kubische Mn_3O_4 zu.

Man kann daher den kubischen Lösungsbereich verstehen als eine Lösung von alleine bei dieser Temperatur nicht existenzfähigem kubischem Mn_3O_4 in einer anderen kubischen Phase. Mit dem Lösungsvorgang ist eine Umwandlung des Mn_3O_4 in eine Kryptomodifikation verbunden, welche als Lösungspartner in das kubische Spinellgitter eintritt.

Betrachtungen auf der Basis der Ligandenfeldtheorie lassen erkennen [64], daß das Ion Rh^{3+} in Spinellen die Oktaederplätze stark bevorzugt. Man daher annehmen, daß es auch in

Spinell-Mischungen auf diesen Plätzen zu finden sein wird. Die Mischung mit Mn_3O_4 läuft also im Wesentlichen auf einen Ersatz der Rh^{3+}-Ionen durch Mn^{3+}-Ionen auf den B-Plätzen des Spinellgitters hinaus. Die damit verbundene Jahn-Teller-Störung durch die Mn^{3+}-Ionen mit der Elektronenkonfiguration $3d^4$ wirkt sich offenbar erst aus, wenn bereits die Hälfte der Gitterplätze davon besetzt sind. Nach Finch, Sinha und Sinha ist dies verständlich [62], weil ja die tetragonale Störung von der Wechselwirkung zwischen den gestörten Oktaedern abhängen sollte. Diese wird aber erst bei einer ausreichenden Anzahl solcher gestörter Stellen die thermische Bewegung überwinden können und zu einer den ganzen Kristall erfassenden Störung werden.

Im Zusammenhang damit ist zu erwähnen, daß in kubischen Manganferriten die Existenz einzelner deformierter Oktaeder nachgewiesen werden konnte [65, 66].

Die bei Khanolkar [57] angegebene Verbindung $MnRhO_3$, welche ebenfalls ein Spinellgitter besitzen soll, wurde nicht nachgeprüft, da die Herstellungstemperatur nicht angegeben ist. Außerdem muß vermutet werden, daß es sich dabei um eine Mischung aus Mn_3O_4 und $MnRh_2O_4$ im Verhältnis 1:3 handelt. Daraus ergibt sich ein Metallverhältnis von 1:1, jedoch die Formel $MnRhO_{2,66}$. Ferner entspricht die mitgeteilte Gitterkonstante a = 8,57 Å recht genau dem Wert, der für das angegebene Verhältnis aus Bild 14 abgelesen werden kann.

Eine weitere Klärung des Sachverhaltes wurde bei Hennings versucht [59], doch waren sehr niedrige Temperaturen notwendig (um 750 °C), um das Teilsystem Rh_2O_3-Mn_2O_3 zu erfassen, wobei die Gleichgewichte sich nicht mehr ausreichend rasch einstellen. Auch dieser Befund ist jedoch schon geeignet, die Ergebnisse von Khanolkar in Frage zu stellen [122].

2. Das System Mn_3O_4-$MnAl_2O_4$

Literaturübersicht

Der Spinell $MnAl_2O_4$ besitzt nach Greenwald, Pickart und Granis [67] eine Gitterkonstante von a = 8,241 Å, wenn er

von hohen Temperaturen abgeschreckt wird. Nach [68] beträgt die Gitterkonstante a = 8,26 Å. Die Verteilung der Kationen wird aus den Röntgenintensitäten bestimmt [67] und es ergibt sich, daß 66 ± 4% der A-Plätze von zweiwertigen Manganionen besetzt sein sollten. Den Rest der A-Plätze nehmen Al^{3+}-Ionen ein.

Eine stark abweichende Darstellung wird in [69] gegeben. Präpariert man nämlich den Spinell in einer reduzierenden Atmosphäre, hier unter CO, so erweist er sich als ein gelbes Pulver mit der Gitterkonstanten a = 8,195 ± 0,002 Å. Dies steht sehr im Gegensatz zu dem in der Literatur bekannten Spinell, dem als Galaxit bekannten braunen Keramikfarbstoff. Auch die Gitterkonstante weicht von den übrigen Literaturwerten stark ab. Die Autoren vermuten eine Oxidation des Mn^{2+} im Galaxit, wenn er nicht unter Sauerstoffausschluß hergestellt wird.

Auch aus isothermen Abbauten ergab sich die Existenz des Spinells $MnAl_2O_4$ [59]. Die freie Bildungsenthalpie bei 930°C für die Entstehung des Spinells aus MnO und Al_2O_3 konnte zu - 4,86 Kcal bis - 5,87 Kcal abgeschätzt werden. Diese liegt für die Versuchstemperatur von 930 °C im Bereich der auch für andere Spinelle gefundenen freien Bildungsenthalpien.

Raganathan, McKean und Muan geben ein an abgeschreckten Proben erhaltenes isobares Zustandsdiagramm für das System Mn-Al-O an [70]. Danach sollten bei Temperaturen von 1000 - 1100 °C auf der manganreichen Seite ein tetragonaler Spinell mit gelöstem $MnAl_2O_4$ vorliegen, woran sich ein Zweiphasengebiet anschließt, welches den tetragonalen neben einem kubischen Spinell erhält. Bei mittleren Mischungsverhältnissen schließt sich eine homogene kubische Spinellphase an, welche als $MnAl_2O_4$ mit gelöstem Mn_3O_4 aufgefaßt werden kann. Auf der Al-reichen Seite tritt schließlich Al_2O_3 neben der kubischen Spinellphase auf. In dieser Arbeit finden sich auch Angaben über die Gitterkonstanten im einphasig kubischen Bereich, welche zur Bestimmung der Phasengrenze herangezogen wurden.

Um den Ausschluß an die übrigen untersuchten Systeme herzustellen und soweit möglich weitere Aussagen über die Misch-

phasen zu erhalten, wurden noch weitere Messungen an bei 1100 °C hergestellten Mischungen unternommen.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Geeignete Mengen MnO und Al_2O_3 wurden bei Temperaturen von 1100 °C in Luft mehrere Tage geglüht. Die durchschnittliche Substanzmenge betrug dabei ca. 1 g. Als Schiffchenmaterial konnte unbedenklich Sintertonerde benutzt werden, da ja auch die Proben Aluminiumoxid enthielten und mit diesem weit schneller reagierten als mit dem Schiffchen.

Die Proben wurden zunächst durch Herausziehen aus dem Ofen an Luft abgeschreckt. Es ergab sich jedoch, daß besonders in Mn-reichen Ansätzen die Abschreckgeschwindigkeit zu gering war, weshalb die Werte nicht reproduzierbar waren. Daher wurde,wie im experimentellen Teil beschrieben, mit Wasser abgeschreckt, wobei reproduzierbare Werte erhalten wurden. Anzeichen für eine Reaktion mit dem Wasser wurden nicht gefunden.

Zur Röntgenbeugung wurde Cu-Kα-Strahlung verwendet. Diese ruft zwar eine Fluoreszenz an den Mn-Ionen hervor, doch konnte diese bei Aufnahme der Interferenzen mit einem Szintillationszähler, später auch mit einem Proportionalzähler, und anschließende Diskriminierung gut unterdrückt werden. Die Alternative,mit Cr-Strahlung zu messen, war sehr unbefriedigend, denn diese Strahlung ist sehr weich und wenig intensiv, so daß bei den ohnehin verbreiterten Interferenzen kaum noch gemessen werden konnte. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 8 und Bild 19 dargestellt.

Die Mischphasen zeigen in Analogie zu den übrigen Mn-Systemen teilweise kubische und teilweise tetragonale Struktur. Die Gitterkonstanten der kubischen Mischphasen liegen zusammen mit den Ergebnissen von Raganathan, McKean und Muan für 1111 °C auf einer Geraden, welche für reines $MnAl_2O_4$ den Wert a = 8,21 Å liefert. Sie endet voraussichtlich bei

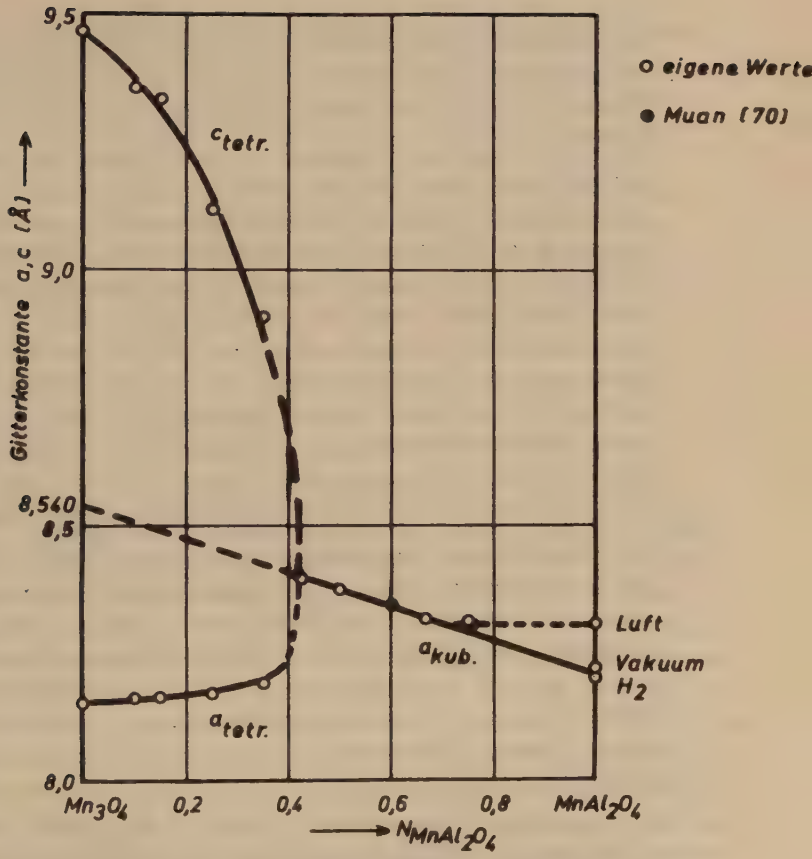

Bild 19: Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-$MnAl_2O_4$ nach Abschrecken von 1100 °C

einem Mn-Gehalt von 57,5 Mol%. Auf reines Mn_3O_4 extrapoliert, erhält man den Wert a = 8,540 Å für ein kubisches Mn_3O_4.

Die Ergebnisse für den reinen Spinell $MnAl_2O_4$, welcher sich als braune Substanz erwies, lagen jedoch oberhalb der Geraden, und auch der Wert für eine Mischung mit 25 Mol% Mn_3O_4 war bereits deutlich zu hoch. Beide Ergebnisse lagen auf einer Horizontalen bei 8,30 + 0,01 Å. Die hohe Fehlergrenze erklärt sich aus besonders stark verbreiterten Interferenzen,

welche nur ungenau oder nur bei sehr kleinen Winkeln mit Nutzen gemessen werden konnten. Ferner zeigten sich im Röntgendiagramm des reinen Spinells sehr schwache Interferenzen, welche dem reinen Al_2O_3 zugeschrieben werden mußten.

Das Auftreten einer Horizontalen in Bild 19, die starke Linienverbreiterung im Röntgendiagramm, die gegenüber der Literatur deutlich zu hohen Werte für die Gitterkonstante des $MnAl_2O_4$ sowie die schwachen Al_2O_3-Interferenzen lassen darauf schließen, daß die vorliegende Substanz nicht den stöchiometrisch zusammengesetzten Spinell darstellen kann. Daher wurde ein gleicher Ansatz im Vakuum bei 1100 °C geglüht, wobei keine braune, sondern eine hellgelbe bis ocker gefärbte Substanz erhalten wurde. Sie zeigte sehr scharfe Spinell-Interferenzen, welche eine Gitterkonstante von a = 8,220 ± 0,003 Å ergaben (aus der Interferenz 440).

Schließlich wurde ein dritter Ansatz bei 1100 °C zwei Stunden in strömendem Wasserstoff geglüht. Dabei war es allerdings nicht möglich, das heiße Rohr zu öffnen und die Probe abzuschrecken. Es wurde jedoch ein Sillitstab-Ofen benutzt, welcher in etwa einer Stunde völlig abkühlte. Diese Probe zeigte sich als rein weißes Pulver mit einem Spinellgitter, dessen Interferenz (440) eine Gitterkonstane a = 8,200 ± 0,003 Å ergab.

Der tetragonale Bereich schließt sich wiederum sehr eng an den kubischen Lösungsbereich an. Die Gitterkonstanten verlaufen entlang mäßig gekrümmter Linien. Bei der zunächst angewendeten Technik des Abschreckens in Luft schien die Löslichkeit von $MnAl_2O_4$ in Mn_3O_4 nur bis zu 85 Mol% Mn_3O_4 zu reichen. Beim Abschrecken in Wasser zeigte sich jedoch, daß auch Proben mit 65 Mol% Mn_3O_4 sicher noch einphasig tetragonal waren.

Die Frage nach einer Mischungslücke zwischen dem tetragonalen und dem kubischen Bereich läßt sich nicht einwandfrei beantworten. Sie müßte kleiner als 7 Mol% sein. Die große Diskrepanz zwischen den ersten tetragonalen und den letzten kubischen Gitterkonstanten läßt eine Mischungslücke vermuten.
In der letzten kubischen Probe mit 57,5 Mol% Mn_3O_4 konnten

Linien entdeckt werden, welche einer tetragonalen Phase zugeschrieben werden könnten. Diese müßte abgeschätzt Gitterkonstanten von etwa a = 8,32 Å, c = 8,63 Å besitzen, was einer Mischung mit etwa 60 Mol% Mn_3O_4 entsprechen könnte. Genaue Angaben sind hier wegen der schwachen Interferenzen und der teilweisen Überdeckung mit anderen Linien nicht möglich. Auch ist wegen des nichtlinearen Verlaufs der tetragonalen Gitterkonstanten keine genaue Festlegung der Mischungsgrenze möglich.

Diskussion der Ergebnisse

Die Meßwerte sind zunächst in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Raganathan, McKean und Muan [70], soweit sie die kubische Phase betreffen. Die Werte liegen auf einer Geraden, welche man wieder als Vegard-Gerade deuten möchte. In diesem Falle beschriebe sie eine Lösung von kubischem Mn_3O_4 in kubischem $MnAl_2O_4$ und lieferte für reines $MnAl_2O_4$ die Gitterkonstante a = 8,21 Å. Für das kubische Mn_3O_4 liefert die Extrapolation eine Gitterkonstante von a = 8,540 Å. Dieser Wert wurde bereits beim System $MnRh_2O_4$-Mn_3O_4 gefunden (8,535 Å) und bestätigt die dortigen Ergebnisse. Die kubische Phasengrenze liegt bei 57,5% Mn_3O_4 (Muan und Mitarbeiter 64% Mn_3O_4). Vor Erreichen der reinen Verbindung $MnAl_2O_4$ liegen die Meßwerte von der Geraden ab auf einer Horizontalen, welche für die Versuche in Luft bis zum reinen Spinell reicht. Daraus darf geschlossen werden, daß der Spinell bei 1100 °C an Luft nicht beständig ist. Er zerfällt vielmehr in eine Mn-reichere Spinellphase, welche etwa einen Überschuß von 28 Mol% Mn_3O_4 enthält, und reinen Korund, dessen nicht verschobene Interferenzen im Röntgen-Diagramm zu beobachten waren.

Es ist anzunehmen, daß die Unbeständigkeit des reinen Spinells durch die große Oxidationsneigung des Mn^{2+} verursacht ist. Wenn dieses jedoch zu einem Teil oxidiert ist, wird die Aktivität in der einphasigen Mischung sinken und daher

dieser Wertigkeitszustand stabil. Der Wert der Phasengrenze von etwa 28 Mol% ist in guter Übereinstimmung mit [70], wo er 25 Mol% beträgt.

Die Ergebnisse in H_2 sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit [69]. Die Gitterkonstanten für $MnAl_2O_4$ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, und auch die großen Unterschiede der in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten sind erklärlich. Es handelt sich in allen Fällen um Proben, die nicht den Spinell in reiner Form, sondern eine Mn-reichere Mischung neben Al_2O_3 enthalten. Warum allerdings kaum etwas von zusätzlichen Korund-Interferenzen berichtet wird, kann nicht erklärt werden.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die Untersuchungen von Greenwald, Pickart und Grannis von der Existenz des reinen Spinells ausgehen. Da über spezielle Präparationsmethoden in [67] nichts berichtet wird, muß angenommen werden, daß die Proben in Luft hergestellt wurden. In diesem Falle betreffen die Messungen dieser Autoren ein Gemisch aus Al_2O_3 und $MnAl_2O_4$ mit gelöstem Mn_3O_4, denn auch bei 1400 °C ist nach [70] noch kein reiner Spinell beständig. Andererseits ist der Fehler bei dieser Temperatur nicht mehr sehr groß. Entsprechend war auch die Gitterkonstante nur wenig größer, als sie für einen in Vakuum oder H_2 hergestellten Spinell gefunden wurde.

Nur bei einer Präparation aus reinem $MnO+Al_2O_3$ in reduzierender Atmosphäre oder Vakuum kann also bei Temperaturen um 1100°C ein reiner Spinell $MnAl_2O_4$ erhalten werden. Dieser ist nicht braun, wie der an Luft hergestellte Galaxit, sondern praktisch farblos. In diesem Fall ist das Liniensystem, welches man bei der Röntgenuntersuchung erhält, wesentlich schärfer und intensiver, und man erhält Gitterkonstanten von 8,20 - 8,22 Å. Da Die Differenz dieser Werte aber immer noch größer ist als der Meßfehler, so wird vermutet, daß auch diese Präparate nicht exakt dem reinen Spinell entsprachen. Insbesondere der Verlauf der Gitterkonstanten in den Gemischen, welcher für den reinen Spinell einen Wert von 8,21 Å liefert, deutet darauf hin, daß im Vakuum noch Reaktionen mit adsorbierten oder eingedrungenen

Sauerstoffspuren erfolgt sein könnten. Andererseits könnten in Wasserstoff bei den Versuchstemperaturen Fehlstellen im Gitter, evtl. durch spurenweise Reduktion zu Mn und Verdampfen des Metalls, entstanden sein. Möglicherweise könnte auch eine Löslichkeit von γ-Al_2O_3 zu einer metastabilen Mischphase führen, welche die Ursache für die Unterschiede der Gitterkonstanten wäre [vgl. 69].

Der tetragonal-einphasige Bereich der Mischungen weist gegenüber [70] erhebliche Unterschiede auf. Bei ersten Versuchen, bei denen die Proben in Luft abgeschreckt worden waren, ergab sich für die Löslichkeit von $MnAl_2O_4$ in Mn_3O_4 eine Grenze bei etwa 10 - 15 Mol% $MnAl_2O_4$. Dieser Wert ist mit den Ergebnissen von [70] und [59] vergleichbar. Bei Al-reicheren Mischungen traten Spinell-Linien auf. Die Gitterkonstanten streuten jedoch so stark, daß eine schärfere Abschreckung in Wasser ins Auge gefaßt werden mußte. Dabei zeigte sich dann allerdings, daß auch noch bei Mischungen mit 35 Mol% $MnAl_2O_4$ sicher einphasig tetragonale Körper vorlagen.

Es muß daher vermutet werden, daß die Ergebnisse von [70], welche bei ca. 13 Mol% $MnAl_2O_4$ liegen, möglicherweise durch eine nachträgliche Ausscheidung beim Abschrecken verursacht sind. Dagegen spricht nicht unbedingt der isotherme Abbau [59], wobei ein Wert von 13 Mol% für die Phasengrenze gefunden wurde, weil dieser bei 930 °C durchgeführt wurde.

Die Frage nach der Mischungslücke zwischen dem tetragonalen Bereich und der kubischen Spinellphase läßt sich für dieses System nicht ganz eindeutig beantworten. Man erhält jedenfalls für eine Mischung mit 35 Mol% $MnAl_2O_4$ noch einen einwandfrei tetragonalen Körper. Es ist kaum zu vermuten, daß die gefundenen Löslichkeitswerte einem metastabilen Zustand entsprechen, denn sie wurden ja durch Mischen der Oxide und nicht etwa durch Fällen von Verbindungen dargestellt. Eine Löslichkeit, welche über die stabile Löslichkeit der Oxide ineinander hinausgeht, darf daher nicht erwartet werden.

Es wäre denkbar, daß das System in Analogie zum vorher behandelten $MnRh_2O_4$-Mn_3O_4 ebenfalls keine Mischungslücke zeigt.

Dagegen spricht aber, daß beim letzten kubischen Spinell mit 57,5 Mol% $MnAl_2O_4$ sehr schwach Linien zu erkennen sind, welche einer tetragonalen Phase zugeordnet werden können. Auch liegt der Wert der kubischen Gitterkonstante sehr wenig unterhalb der Geraden, was allerdings wegen der Fehlergrenze noch kein sicheres Anzeichen ist. Die tetragonale Phase würde den Gitterkonstanten (abgeschätzt) a = 8,32 Å, c = 8,63 Å genügen, was einer Mischung mit etwa 60 Mol% $MnAl_2O_4$ entsprechen würde. Sollte dieser Wert nicht doch noch durch eine Entmischung beim Abschrecken entstanden sein, so würde eine Mischungslücke von etwa 3 - 4 Mol% Ausdehnung zu erwarten sein. Dafür spricht auch die große Differenz zwischen den letzten tetragonalen und den ersten kubischen Gitterkonstanten nahe der Mischungslücke. Sicherheit wäre hier jedenfalls erst durch eine ausreichende Zahl von Messungen mit einer Hochtemperatur-Debye-Kammer zu erhalten. Auch die isothermen Abbauten [59] erlauben keine Entscheidung darüber, ob eine Mischungslücke vorliegt.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der bei Muan und Mitarbeiter [70] gefundenen breiten Mischungslücke zwischen 90 und 75 Mol% Mn_3O_4. E wäre jedoch denkbar, daß hier wegen der genannten Abschreckschwierigkeiten nachträglich Mn_3O_4 ausgeschieden wurde. Dies entzieht sich dann der Beobachtung, wenn nicht der Verlauf der Gitterkonstanten gemessen wird, denn diese weisen vor allem auf nachträgliche Ausscheidungen in diesem Bereich hin.

Über die Umwandlungsgrenze kubisch - tetragonal gilt wie beim System Mn-Rh-O auch hier, daß sich bei der hohen Präparationstemperatur von 1100 °C möglicherweise weitgehend kubische Mischungen gebildet haben könnten. Auf der Mn-reichen Seite könnten diese beim Abschrecken tetragonal werden, denn es ist nicht völlig sicher, daß auch diese Modifikationsänderung beim Abschrecken immer vermieden werden kann. Die Umwandlungsgrenze kann daher bei hohen Temperaturen auf der Mn-reicheren Seite liegen. Dies würde mit den Ergebnissen von Muan [70] besser übereinstimmen.

3. Das System Mn_3O_4-Co_3O_4

Literaturübersicht

In der Literatur finden sich wenige, doch sehr ausführliche Angaben über das System Mn_3O_4-Co_3O_4. E. Aukrust und A. Muan geben ein vollständiges Zustandsdiagramm bis zur flüssigen Phase im Gleichgewicht mit Luft [71]. Im Rahmen einer größeren Arbeit über Spinelle beschreiben auch Wickham und Croft [63] das System und geben den Verlauf der Gitterkonstanten in der Reihe Co_3O_4-Mn_3O_4 an. Diese können jedoch nur aus einem Diagramm abgelesen werden, ergeben also keine besonders genauen Werte. Außerdem scheinen sie zu den bisher vermessenen Gitterkonstanten in Mangan-haltigen Systemen nicht besonders gut zu passen.

Die magnetischen Eigenschaften des Kobalt in Co_3O_4 und anderen gemischten Oxiden wurden von Cossee [72] untersucht. Er berichtet auch über nichtstöchiometrische Sauerstoffgehalte, die an Co_3O_4 nach sechsstündigem Tempern gefunden wurden. Das Aktivitätsdiagramm der Mischung Co_3O_4-Mn_3O_4 wird von Aukrust und Muan [73] angegeben.

Untersuchungen mit Hilfe der Methode des isothermen Abbaus wurden von Ali Khan [74] und von Stemmler [52] unternommen. Dort wird die Notwendigkeit erkannt, das Ausgangsmaterial Co_3O_4 sehr lange Zeit bei Temperaturen um 800 °C vorzuglühen, um eine definierte Substanz zu erhalten. Dies deckt sich mit eigenen Beobachtungen, wonach frisch hergestelltes Co_3O_4 in reinem Sauerstoff schon unterhalb 900 °C rasch zu CoO zerfällt, im Verlauf langer Zeiträume jedoch unter Ausbildung größerer Kristalle wieder zum Spinell oxidiert wird. Dies ist durch Gitterfehler und Feinteiligkeit, kurz, zusätzliche Energieinhalte, zu erklären.

Für 1000 °C gibt Stemmler ein isothermes Phasendreieck an, worin Co_3O_4 und Mn_3O_4 mischbar sind, jedoch bei etwa 60 Mol% Co_3O_4 eine sehr kleine Mischungslücke zu erwarten ist.

Im Zustandsdiagramm nach Aukrust und Muan würde diese

Mischungslücke bei sehr viel kleineren Co-Gehalten zwischen 10 und 20 Mol% liegen.

Aoki und Fukunaga untersuchen die physikalischen Eigenschaften der Co-Mn-Spinelle und geben ebenfalls Gitterkonstanten für Mischphasen an. Sie finden die Phasenumwandlung kubisch-tetragonal etwa bei der Zusammensetzung $Co_5Mn_4O_{12}$, also bei etwa 55 Mol% Co_3O_4 in Übereinstimmung mit Stemmler. Die Umwandlung wird als Ordnungs-Unordnungs-Übergang mit der Bragg-Williams-Näherung verglichen [75].

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die Proben wurden aus Co_3O_4 und MnO zusammengewogen und einige Tage auf 1000 °C im Sauerstoffstrom erhitzt. Bei dieser Temperatur ist zwar Co_3O_4 in Sauerstoff von 1 atm nicht mehr beständig. Es wird jedoch durch die Lösung in Mn_3O_4 stabilisiert, so daß bis fast zum reinen Co_3O_4 gemessen werden kann. Außerdem lagen noch einige Proben vor, welche von Stemmler bei Temperaturen von 470, 800 und 900°C sehr lange vorgeglüht worden waren und deren Sauerstoffgehalt durch Reduktion mit Wasserstoff bestimmt worden war. Auch diese wurden in die Untersuchung mit einbezogen. Es wurden wiederum Cu-Kα-Strahlung verwendet, und zwar aus den bei den vorhergehenden Systemen angegebenen Gründen. Nur das reine Co_3O_4 konnte mit Co-Kα-Strahlung untersucht werden.

Die Substanzen wurden nach dem Abschrecken in Wasser als Pulver in das Goniometer gebracht und sowohl Übersichtsaufnahmen als auch Feinmessungen geeigneter Reflexe unternommen. Soweit die Messungen reichten, wurde immer eine homogene Phase gefunden, welche bei hohem Co-Gehalt kubisch, bei hohem Mn-Gehalt tetragonal war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 und in Bild 20 dargestellt.

Die Ergebnisse am reinen Co_3O_4 sind in Tabelle 10 und Bild 21

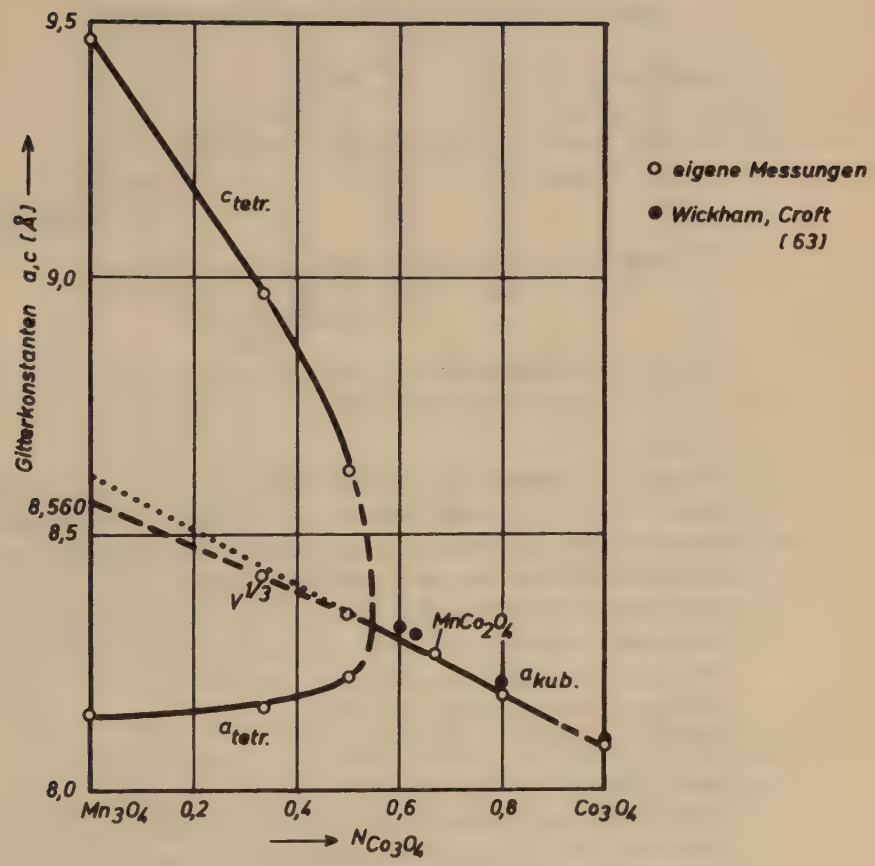

Bild 20: Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-Co_3O_4 nach Abschrecken von 1000 °C

zusammengefaßt. Um sicher zu sein, daß die Gitterkonstanten einer stabilen Phase entsprachen, wurde das Co_3O_4, welches bei 800 °C vorbehandelt war, bei verschiedenen Temperaturen nachgeglüht und wieder bei 800 °C getempert, wobei die anfängliche Gitterkonstante zurückerhalten wurde.

Diskussion

Die Ergebnisse an den reinen Co_3O_4-Proben zeigen, daß einmal sehr lange Zeiten notwendig sind, um durch Tempern ein

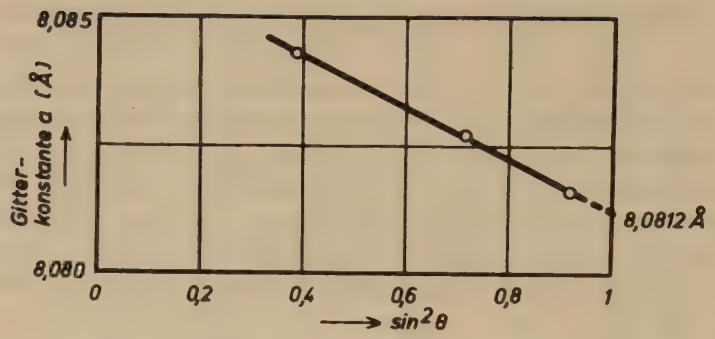

Bild 21: Extrapolation der Gitterkonstante von Co_3O_4 auf $\theta = 90^\circ$ bzw. $\sin^2 \theta = 1$

Produkt mit definierten Eigenschaften zu erhalten. Offenbar erfolgen Rekristallisation und Diffusion in diesem Spinell sehr langsam, wodurch die Proben nur schwer ins Gleichgewicht mit der Gasphase zu bringen sind. Dies ergibt sich auch aus isothermen Abbauten [74], bei denen univariante Sauerstoffdrucke bei verschiedenen Druckwerten und Sauerstoffgehalten auftraten und dadurch die beträchtlichen Differenzen zwischen ähnlichen Messungen in der Literatur erklären.

Darüberhinaus ist offenbar auch bei den stabilen Co_3O_4-Produkten eine Homogenitätsbreite im Sauerstoffgehalt festzustellen, wodurch Sauerstoffgehalte von mehr als 1,333 Atomen Sauerstoff pro Atom Kobalt möglich werden. Dies ergibt sich sowohl aus den isothermen Abbauten [74] wie auch aus Reduktionsanalysen und spiegelt sich in der Änderung der Gitterkonstanten mit dem Sauerstoffgehalt. Diese Änderung der Gitterkonstanten (Tab. 10) läßt sich durch den Übergang von Co^{2+} in Co^{3+} und eine entsprechende Zahl von Leerstellen im Kationengitter verstehen. Sie kann auch als Löslichkeit einer γ-Modifikation von Co_2O_3 aufgefaßt werden, welches allerdings, außer in wasserhaltiger Form, bisher nicht bekannt ist [76].

Die Änderung der Gitterkonstanten mit dem Sauerstoffüberschuß ist in Bild 22 dargestellt, doch ist wegen der zu

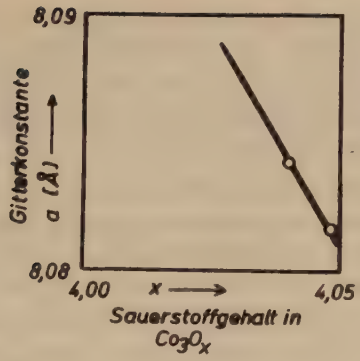

Bild 22: Abhängigkeit der Gitterkonstanten aus der Interferenz 440 von Co_3O_x vom Sauerstoffparameter x

geringen Zahl von Meßpunkten hier nur eine orientierende Aussage möglich.

Für die weiteren Messungen wurde die Substanz mit der Zusammensetzung $Co_3O_{4,040}$ eingesetzt. Für diese ergab sich eine Gitterkonstante von a = 8,0843 Å, aus der Interferenz 440. Nach Korrektur durch Extrapolieren und Berücksichtigung des systematischen Fehlers von 0,0003 a ergibt sich daraus nach Bild 21

$$a = 8{,}0836 \pm 0{,}0004 \text{ Å}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit anderen Literaturergebnissen. So fanden Cossee [72] 8,083 Å, in Landolt-Börnstein [77] wird 8,04 - 8,11 Å angegeben, und Sargel [78] gibt 8,126 Å an. Der letzte Wert dürfte allerdings ein wenig zu groß sein.

Das bei den höchsten Temperaturen (ca. 900 °C) behandelte Co_3O_4 zeigt bei der Übersichtsaufnahme eindeutig Linien, welche dem Oxid CoO zugeschrieben werden müssen. Daraus muß geschlossen werden, daß der geringe Sauerstoffgehalt aus einer unvollständigen Oxidation der Probe zu erklären ist. Man erkennt daran, wie langwierig die Darstellung eines stabilen Präparates ist. Aus isothermen Abbauten geht hervor, daß Co_3O_4 im Gleichgewicht mit Sauerstoff von 1 atm bis 980 °C stabil sein sollte. Wie bereits dargelegt wird es jedoch bei wesentlich geringeren Tempera-

turen bereits abgebaut, wenn es sich nicht um ein lange ausgeheiltes Produkt handelt. Die Rückoxidation im Verlaufe des weiteren Temperns nimmt dann sehr lange Zeit in Anspruch und ist bei der vorliegenden Probe offenbar nach 20 Tagen noch nicht abgeschlossen.

Die Gitterkonstanten der Gemische Mn_3O_4-Co_3O_4 zeigen nach Bild 20 Werte, welche von den ebenfalls eingetragenen Ergebnissen von Wickham und Croft [63] um etwa 0,02 Å nach unten abweichen. Da die Werte von Wickham und Croft aus einem Diagramm abgelesen werden mußten und daher mit einem größeren Fehler behaftet sein können, ist dieser Unterschied nicht unbedingt außerhalb der Fehlergrenze, doch sind die eigenen Messungen mit einem Fehler von ±0,0025 Å in der Gitterkonstanten sicher genauer. Der Übergang vom kubischen zum tetragonalen Spinell liegt voraussichtlich bei etwa 60 Mol% Co_3O_4 in Übereinstimmung mit Stemmler [52], Aoiki und Fukunaga [75] sowie Wickham und Croft [63]. Nach dem Verlauf der tetragonalen Gitterkonstanten dürfte wieder mit einem Ausbleiben der Mischungslücke zu rechnen sein, wenn man sich auf Proben bezieht, welche von 1000 °C abgeschreckt wurden.

Eine experimentelle Prüfung scheiterte jedoch an der äußerst ungünstigen Lage der Interferenzen. Wie das Diagramm zeigt, sind die Gitterkonstanten a des kubischen und tetragonalen Bereiches in der Nähe des Phasenübergangs so ähnlich, daß sich ihre Interferenzen überlagern und eine präzise Messung unmöglich machen.

Das Phasendiagramm von Aukrust und Muan [71] konnte nicht in allen Einzelheiten bestätigt werden. Eine Mischungslücke zwischen tetragonalem und kubischem Spinell, welche bei den genannten Autoren für 1000 °C zwischen 12 und 21 Mol% Co_3O_4 liegt, wurde nicht gefunden. Es besteht die Möglichkeit, daß auch hier Abschreckschwierigkeiten die Ursache sein könnten.

Beim Vergleich der vorliegenden Messungen mit den übrigen Mangan-haltigen Spinellsystemen fällt auf, daß hier von dem reinen Spinell Co_3O_4 und nicht von den Mangan-haltigen Spi-

nellen, in diesem Fall also $MnCo_2O_4$ ausgegangen wurde. Dies war jedoch in diesem System nicht möglich, weil bereits bei einem Gehalt von 40 Mol% Mn_3O_4 in Co_3O_4 die Phasengrenze für kubische Spinelle erreicht wird. Der Spinell $MnCo_2O_4$ liegt mit 33,3 Mol% Mn_3O_4 nur wenig vor dieser Grenze, und der zugängliche kubische Mischungsbereich wäre im System Mn_3O_4-$MnCo_2O_4$ zu klein. Da er zudem wegen der Möglichkeit der Überlappung von kubischen und tetragonalen Interferenzen nicht genügend sicher zu vermessen ist, wurden die Meßwerte auf das System Mn_3O_4-Co_3O_4 bezogen.

Entsprechend wird eine Extrapolation der Gitterkonstanten auf das reine Mn_3O_4 hier nicht mit den anderen Ergebnissen vergleichbar sein und ergibt auch einen abweichenden Wert von etwa 8,6 Å. Es ist aber nach Untersuchungen am System Fe-Mn-O zu erwarten, daß sich der Anstieg der Geraden $a = f(N_{Mn_3O_4})$ etwa bei der Zusammensetzung des Manganferites $MnFe_2O_4$ stark ändert. Entsprechendes ist auch für das vorliegende System zu erwarten. Da dieser Bereich nicht mehr experimentell zugänglich war, wurde zur Extrapolation ein Verfahren geringerer Beweiskraft herangezogen.

Für die tetragonalen Substanzen läßt sich das Volumen der Elementarzelle nach der Formel

$$V = a^2 b$$

errechnen. Die Kubikwurzel dieses Wertes sollte nicht allzusehr von den Gitterkonstanten einer entsprechenden kubischen Mischphase abweichen (vgl. z.B. [62]). Die so errechneten Werte $V^{1/3}$ sind in Bild 20 eingezeichnet. Sie liegen etwa auf einer Geraden, deren Verlauf nahe an den bereits früher gefundenen Wert von 8,540 heranführt. Der für reines Mn_3O_4 nach obiger Formel zu errechnende Wert darf jedoch in die Betrachtung nicht einbezogen werden, denn er ist selbstverständlich bei allen Mn_3O_4 - Systemen derselbe. Auch dieser Punkt liegt jedoch in unmittelbarer Nähe der bisher durch Extrapolation erhaltenen Werte bei $V^{1/3}$ = 8,565 Å.

4. Das System Mn_3O_4-Fe_3O_4

Um die vorliegenden Untersuchungen abzurunden, wurden aus der reichlich vorhandenen Literatur über das System Mn_3O_4-Fe_3O_4 Angaben über die Gitterkonstanten der Mischphasen entnommen.

Seit den Untersuchungen von Hennings [59] darf die Existenz einer Mischungslücke zwischen der kubischen Spinellphase und dem tetragonalen Mn_3O_4 in diesem binären System als gesichert gelten, sofern man stabile Gleichgewichte betrachtet. Trotzdem besteht noch keine restlose Klarheit, unter welchen anderen Umständen dennoch eine lückenlose Mischkristallreihe beobachtet werden kann. Bei sehr plötzlichem Abschrecken der auf 1400 °C erhitzten Mischungen findet man röntgenographisch eine lückenlose Mischkristallreihe [79], bei der der kubische Bereich direkt an den tetragonalen Bereich angrenzt. Da bei der Versuchstemperatur 1400 °C sicher auch das Mn_3O_4 kubische Spinellstruktur besitzt, ist hier eine völlige Mischbarkeit im Rahmen einer kubischen Spinellphase zu erwarten.

Van Hook und Keith [50] stellten bei verschiedenen Temperaturen Proben aus Mn, Fe und MnO_2 bzw. Fe_2O_3 im Vakuum her. Die abgeschreckten Proben wurden röntgenographisch untersucht und eine breite Mischungslücke gefunden, welche sich erst im Umwandlungspunkt des Mn_3O_4 schließt, also bei 1160 °C. Das Fehlen einer Mischungslücke soll auf einem Sauerstoff-Überschuß beruhen.

Anzeichen für eine Mischungslücke finden sich auch in einer anderen Arbeit, bei der die Mischungen bei Temperaturen um 1000 °C hergestellt und vermutlich abgeschreckt wurden [61]. Das genaue Verfahren ist leider nicht angegeben. So bleibt die Frage offen, ob hier ähnlich wie im System Mn-Al-O eine nachträgliche Phasentrennung stattfand, die bei ausreichend scharfem Abschrecken möglicherweise unterblieben wäre.

Bei thermodynamischen Untersuchungen mit Hilfe von EMK-Messungen erscheint bei 1000 °C keine Mischungslücke [80], während aus isothermen Abbauten die Existenz einer Mischungs-

lücke hervorgeht, welche weit auf der Seite des Mn_3O_4 liegt [59].

Muan und Somiya [81] geben für das System Mn-Fe-O ein isobares Zustandsdiagramm im Gleichgewicht mit Luft. Hier erscheint ebenfalls eine breite Mischungslücke auf der Hausmannitseite.

Zur restlosen Klärung der Phasenverhältnisse würde sicher eine Untersuchung mit Hilfe von Pulveraufnahmen in einer Hochtemperatur-Röntgenkammera nützlich sein. Für die vorliegenden Betrachtungen sind jedoch nur die Gitterkonstanten von Mischphasen im sicher kubischen Bereich,also in Eisen-reichen Gemischen, von Bedeutung. Sie wurden aus [61] entnommen, wobei diese Werte in recht guter Übereinstimmung mit anderen neueren Untersuchungen sind [82, 83]. Kleine Differenzen sind dabei erklärlich, weil z. T. im Vakuum z. T. auch in Luft präpariert wurde. Es konnte jedoch gezeigt werden [79], daß in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck eine Sauerstoff-Nichtstöchiometrie in den Spinellphasen auftritt, und die Autoren fanden in Eisen-reichen Gemischen einen Zusammenhang zwischen dieser Nichtstöchiometrie und der Gitterkonstanten. Vielleicht ließe sich dieser Sachverhalt durch die Annahme von gelöstem γ-Mn_2O_3 in der Spinellphase verständlich machen.

Trägt man die Gitterkonstanten im System Fe_3O_4-Mn_3O_4 [61] in Funktion der Zusammensetzung auf, so ergibt sich ein merkwürdiger Verlauf (Bild 23). Beginnend bei Fe_3O_4 steigt der Wert der Gitterkonstanten zunächst stark an. Etwa bei der Zusammensetzung $MnFe_2O_4$ ändert sich jedoch der Anstieg, und nach einem kurzen Übergangsbereich folgt ein nahezu horizontales Stück, welches bis zur Grenze der kubischen Phase reicht.

Aus Untersuchungen über die Kationen-Verteilung [84] sowie aus der Erklärung der verschiedensten experimentellen Befunde [61, 85, 86] geht hervor, daß sich bei der Zusammensetzung $MnFe_2O_4$ ca. 80% des Mangans als Mn^{2+} auf Tetraederplätzen, der Rest als Mn^{3+} auf Oktaederplätzen befinden dürfte.

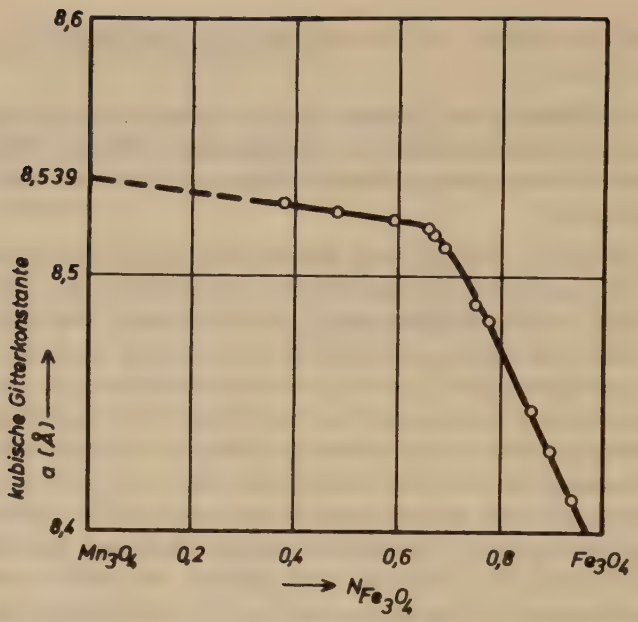

Bild 23: Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-Fe_3O_4 nach Abschrecken von 1400 °C (nach Tret'-jakov und Mitarbeitern [61])

Dennoch glauben einige Autoren [87, 88, 89], daß alle Manganionen eher in dreiwertiger Form auf den Oktaederplätzen zu finden sein dürften.

Die Gründe dafür liegen in der großen energetischen Bevorzugung der Mn^{3+}-Ionen auf den Oktaederplätzen [87] oder auch in der Annahme, daß das Redoxgleichgewicht (bzw. der Verschiebungsansatz)

$$Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$$

in festen Oxiden eher auf der rechten Seite liegen sollte [88]. In diesem Zusammenhang scheinen allerdings Messungen von Driessens [89], welcher die Spinellphase auflöste und rasch titrierte, nicht völlig überzeugend zu sein.

Die Erklärung des merkwürdigen Verlaufs der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-$MnFe_2O_4$-Fe_3O_4 legt eine deutliche Änderung

im Verhalten der Mischungen nahe der Zusammensetzung $MnFe_2O_4$ nahe. Dies muß jedoch nicht notwendig bedeuten, daß Mn^{2+}-Ionen zunächst Fe^{3+}-Ionen von den A-Plätzen verdrängen, was wegen der großen Differenz in den Ionenradien eine deutliche Änderung der Gitterkonstanten erwarten läßt. Es könnte auch durch den Ersatz von Fe^{3+} durch Mn^{3+} zunächst auf den B-Plätzen und nachfolgend ein Ersatz des Fe^{2+} auf den B-Plätzen ein zunächst größerer, später geringerer Unterschied in den Ionenradien erhalten werden, welcher den Kurvenverlauf erklären könnte.

Wie aus dem Diagramm 23 hervorgeht, läßt sich auch im System Fe_3O_4-$MnFe_2O_4$ die Gitterkonstante extrapolieren, wobei für das nach dem Abschrecken von 1400 °C nicht mehr beständige kubische Mn_3O_4 ein Wert von 8,539 Å erhalten wird. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit den Extrapolationsergebnissen in den anderen Mangan enthaltenden Systemen überein.

Zusammenfassende Betrachtung der Spinellsysteme mit gelöstem Mn_3O_4

Die Untersuchungen in den Systemen $MnRh_2O_4$-Mn_3O_4, $MnAl_2O_4$-Mn_3O_4, Co_3O_4-Mn_3O_4, Fe_3O_4-Mn_3O_4 zeigen, in ihrer Gesamtheit betrachtet, vor allem zwei Besonderheiten.

Zunächst überrascht der weite Bereich der Löslichkeit des tetragonalen Hausmannits in den kubischen Spinellen. Dieser reicht gewöhnlich bis zu sehr hohen Mangan-Gehalten und grenzt dann wahrscheinlich unmittelbar und ohne Mischungslücke an den tetragonalen Bereich (ausgenommen die Systeme Mn_3O_4-$MnAl_2O_4$ und Mn_3O_4-$MnFe_2O_4$).

Der weite Bereich der Löslichkeit der Grenzphasen ineinander ist zunächst wegen der Strukturunterschiede überraschend. Bedenkt man aber, daß der tetragonale Hausmannit mit den kubischen Spinellen im Wesentlichen übereinstimmende Anordnung der Ionen besitzt und nur durch eine Verzerrung der Oktaeder, verursacht durch Mn^{3+} auf den B-Plätzen des Spinellgitters, tetragonal gestört wird, so wird der große Lösungsbereich

verständlich.

Die Auflösung zweier Substanzen ineinander ist nach der allgemeinen Gittertheorie in den meisten Fällen mit einem energetischen Effekt verbunden, denn die Mischungspartner müssen durch Dilatation oder Kompression ihrer Elementarzellen in das Gitter der Mischung überführt werden. Dies ist nach den allgemeinen Mischbarkeitsregeln z. B. möglich, wenn sich die Gitterkonstanten bei gleichem Gittertyp um weniger als 15% unterscheiden (in der Nähe des Schmelzpunktes).

Man kann sich vorstellen, daß bei Substanzen, die verschiedenen Gittertypen angehören, sonst aber große strukturelle Verwandtschaft besitzen, unter geringem Energieaufwand eine Modifikationsänderung eines Partners bewirkt werden kann. Die aufzuwendende Energie könnte geringer sein, als dies bei gleichem Gittertyp und einigermaßen beträchtlichen Differenzen in der Gitterkonstante der Fall wäre. Auf diese Weise könnte ein Gitter geschaffen werden, das zu dem Gitter des Lösungspartners paßt, so daß die beiden Stoffe sich ineinander lösen könnten.

Die Energiebeträge, welche bei der Auflösung zweier Stoffe ineinander aufzubringen sind, stammen aus Wechselwirkungen der Partner oder auch nur aus einer Zunahme der Unordnung und damit der Wahrscheinlichkeit. Solche Energie- bzw. Entropieeffekte sind jedoch in ihrer Auswirkung nicht auf die Dilatation oder Kompression sonst gleicher Gitter beschränkt, so daß auch für Gitterumwandlungen unter Umständen ausreichende Energiebeträge zur Verfügung stehen.

Konsequenterweise betrachtet man die Mischungen eines Stoffes A mit einem Stoff B von unterschiedlichem Gittertyp, also die sogenannte ungewöhnliche Mischbarkeit, vom Standpunkt einer Modifikationsänderung. Der Stoff B wird in das Gitter des Stoffes A übergeführt, wobei es unerheblich ist, ob der Stoff B in diesem Gitter frei überhaupt nicht vorkommt oder unter anderen Bedingungen bekannt ist. Man wird jedoch annehmen dürfen, daß ein Stoff, der unter ähnlichen Bedingungen in der neuen Modifikation vorkommt, die entsprechende

Umwandlung besonders leicht zuläßt.

Wie bereits dargelegt, werden solche frei nicht existenten, jedoch in Lösung vorkommenden Phasen als Kryptomodifikationen bezeichnet. Es ist möglich, durch Extrapolation eines genügend großen Mischungsbereiches der Kryptomodifikation mit einem stabilen Stoffe die Eigenschaften der Kryptomodifikation zu ermitteln. Sowohl aus Aktivitätsdaten, aus denen man die freie Umwandlungsenthalpie erhalten kann [59] als auch aus den vorliegenden Messungen, welche den Verlauf der Gitterkonstanten zeigen und damit die Gitterkonstante der reinen Kryptomodifikation ergeben, sind solche Daten zu erhalten.

Diese Vorstellung führt jedoch zu dem Schluß, daß die Eigenschaften der Kryptomodifikation, wie sie aus verschiedenen Mischreihen erhalten werden, übereinstimmende Werte haben müssen. Daß dies der Fall ist, wurde bereits bei Eikerling [47] gezeigt und ergibt sich auch aus der vorliegenden Arbeit. Es ist also sinnvoll, viele ähnliche Mischsysteme, welche mit Hilfe derselben Kryptomodifikation zu deuten sind, in möglichst vielen Eigenschaften zu vermessen. Was die Gitterkonstanten angeht, wurde dieses Prinzip in der vorliegenden Untersuchung befolgt.

Aus Bild 24 ersieht man, daß die gemessenen Gitterkonstanten für die Systeme $MnRh_2O_4$-Mn_3O_4, $MnAl_2O_4$-Mn_3O_4, $MnFe_2O_4$-Mn_3O_4 sich sämtlich auf ein und denselben Wert der Gitterkonstanten für reines Mn_3O_4 extrapolieren lassen. Man erhält

$$a_{Mn_3O_4(\text{kubisch})} = 8{,}538 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$

Die große Genauigkeit dieses Wertes ist umso erstaunlicher, als die zur Extrapolation benutzten Geraden sehr verschiedene Steigung besitzen. Sie kommen von Ausgangspunkten zwischen 8,2 bis 8,6 Å, also aus einem Bereich von 0,4 Å Breite, und zielen auf 0,005 Å genau also fast innerhalb der Meßfehlergrenze auf den gleichen Punkt. Dieser Effekt kann nicht durch eine zufällige Übereinstimmung der Kurvenzüge erklärt werden, wie dies bei einem engeren Herkunftsbereich und

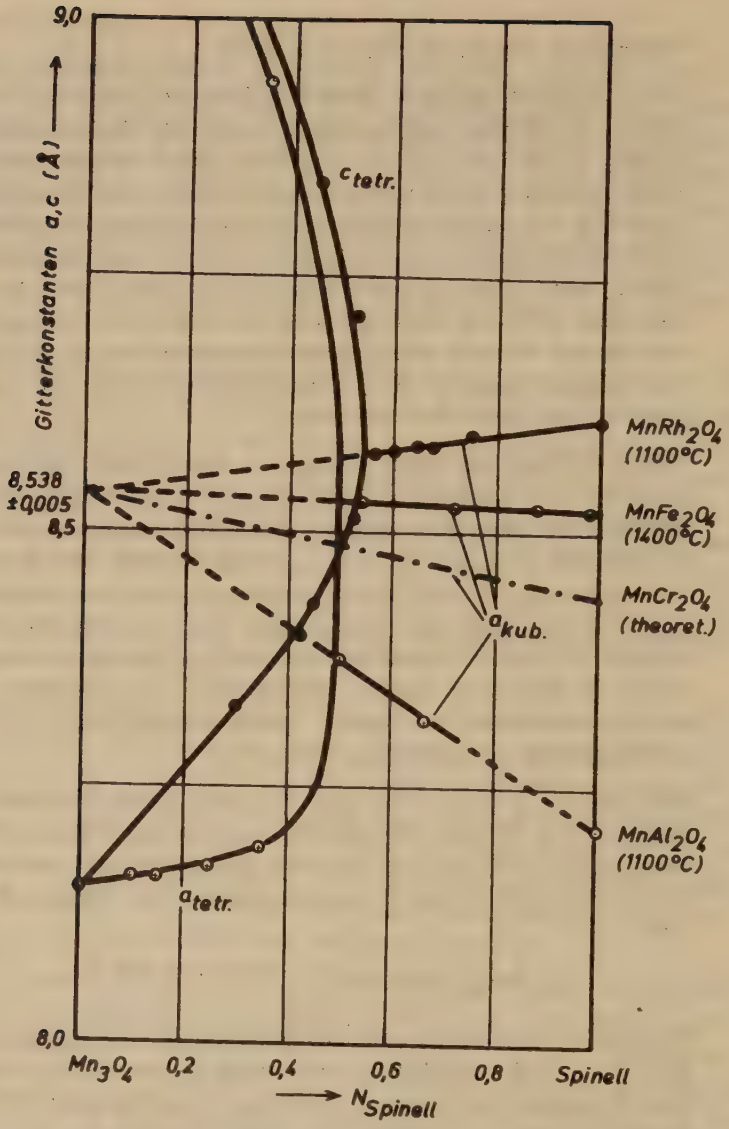

Bild 24: Verlauf der Gitterkonstanten verschiedener binärer Mischungen mit Mn_3O_4 nach Abschrecken von hohen Temperaturen

geringerer Übereinstimmung im Extrapolationswert möglich erscheinen könnte.

Einen ähnlichen Wert a = 8,56 Å erhält man auch, wenn man die Gitterkonstanten des tetragonalen Mn_3O_4 nach der Formel

$$a = V^{1/3} = \sqrt[3]{a^2 b}$$

auf eine kubische Phase von gleichem Volumen umrechnet.

Experimentelle Untersuchungen am kubischen Mn_3O_4 in einer Hochtemperatur-Kammer finden sich bei van Hook und Keith [50]. Die Umwandlung der tetragonalen in die kubische Phase soll bei 1160 ± 5 °C stattfinden, doch waren auch bei 1140°C noch Linien der kubischen Form zu beobachten. Die bei dieser Temperatur gemessene Gitterkonstante betrug

$$a = 8{,}54 \text{ Å}$$

Die lineare thermische Ausdehnung beträgt bei Festkörpern größenordnungsmäßig meist 10^{-5} bis 10^{-6} pro Grad. Daher sollte der Wert 8,54 Å bei Zimmertemperatur, also etwa 1100° tiefer, um 10^{-2} bis 10^{-3}, d. h. um 0,08 bis 0,008 Å tiefer sein. Wie sich aus den Angaben verschiedener Handbücher schließen läßt, liegen die Ausdehnungskoeffizienten von Spinell-Materialien nahe bei 10^{-6} pro Grad, so daß die Gitterkonstante bei Zimmertemperatur nur wenig (in der dritten Dezimalen) kleiner sein sollten als bei 1100 °C. Die Übereinstimmung mit dem extrapolierten Wert ist daher sehr gut.

Mit zunehmender Temperatur steigen die Gitterkonstanten stark an und betragen bei

1220 °C	8,56 Å
1270 °C	8,57 Å

Der starke Anstieg in diesem Temperaturbereich dürfte durch die Nähe des Umwandlungspunktes bedingt sein.

Es darf geschlossen werden, daß die Ergebnisse die Betrachtung binärer "ungewöhnlicher" Mischungen auf der Basis von Kryptomodifikationen sehr nützlich erscheinen lassen und diese Theorie zu untermauern helfen. Man könnte versucht sein, den Nutzen der Vorstellung in der Abschätzung von

beispielsweise Gitterkonstanten ungewöhnlicher Mischkristallreihen zu erweisen. So wurde in Bild 24 auch eine gestrichelte Kurve eingezeichnet, welche von der bekannten Gitterkonstanten des Spinells $MnCr_2O_4$ über die unbekannte Mischkristallreihe zu der kryptokubischen Mn_3O_4-Phase führt.

In der Literatur herrscht die Ansicht vor, daß stets eine Mischungslücke zu erwarten sei, wenn zwei Stoffe von verschiedener Struktur ineinander löslich sind. In den vorliegenden Mangan-haltigen Spinellen scheint dies zumindest für einige Systeme nicht der Fall zu sein.

Es bleibt die Frage offen, wie diese Erscheinung zu erklären ist. Der Versuch einer Antwort soll auf der Basis solcher Überlegungen aufgebaut werden, wie sie bei Finch, Sinha und Sinha [62], bei Wickham und Croft [63] und Aoki und Funkunaga [75] mitgeteilt werden.

Die tetragonale Verzerrung des Mn_3O_4 unterhalb 1160 °C wird durch die Elektronenkonfiguration des Ions Mn^{3+} erklärt [90]. Dieses besitzt die Elektronenkonfiguration d^4 und neigt daher dazu, kovalente Bindungsanteile über dsp^2-Orbitale auszubilden. Diese bewirken eine stärkere Bindung der planarquadratisch angeordneten Liganden eines Koordinationsoktaeder, wodurch die tetragonale Verzerrung zu erklären ist.

Man muß annehmen, daß diese Sachlage auch bei der Auflösung von Mn_3O_4 in einem kubischen Stoffe prinzipiell erhalten bleibt. Wegen der großen Verdünnung der Mn^{3+}-Ionen auf den Oktaederplätzen wird jedoch der Kristall als Ganzes nicht gestört und bleibt kubisch. Erst wenn eine genügend große Zahl von Mn^{3+} auf den Oktaederplätzen zu finden ist, verursacht die Wechselwirkung zwischen ihnen eine Änderung der Struktur. In der neuen Struktur sind die Oktaeder sämtlich mit der großen Achse parallel zur kristallographischen c-Achse ausgerichtet und bewirken nun eine Störung des gesamten Kristalls. Im Zusammenhang mit dieser Vorstellung ist ein Ergebnis von Butler et al. von Bedeutung [82], welche aus der bedeutenden Linienverbreiterung der kubischen Röntgeninterferenzen beim Einbau von Mn^{3+} in Fe_3O_4 auf die Existenz gestörter Oktaeder-Inseln innerhalb der kubischen

Phase schließen.

Auch Cervinka [66] schließt aus der Beobachtung der Röntgenintensitäten im System $Mn_xFe_{3-x}O_4$ auf das Vorkommen lokaler Deformationen im sonst kubischen Spinellgitter. Entsprechende Schlüsse ziehen Braginski und Sierminski [65] aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität.

Der Übergang von tetragonalem in kubisches Mn_3O_4 bei 1170 °C ist nach Wojtowicz [91] sowie nach Southard und Moore [54] ein Übergang erster Ordnung. Für solche Übergänge in Mischungen wird allgemein die Existenz einer Mischungslücke angenommen. Da die Unterscheidung von Umwandlungen erster und zweiter Ordnung oft schwierig ist, könnte speziell im Falle von Mischungen durchaus auch eine Umwnadlung zweiter Ordnung vorliegen. Diese wäre dann nicht mit dem Auftreten einer Mischungslücke verbunden. Dies erscheint umso eher vorstellbar, als es sich hier um eine reine Umorientierung gestörter Oktaeder handelt.

Während der Messungen wurde auch geprüft, ob in dem Gebiet, in dem Muan und Mitarbeiter eine Mischungslücke beobachteten, möglicherweise zwei tetragonale Phasen nebeneinander bestehen könnten. Es wäre ja denkbar, daß bei Temperaturen um 1100 °C die Mischphasen bis zu einem hohen MnO-Gehalt kubisch sein könnten und durch eine kleine Mischunglücke von dem tetragonalen Randgebiet getrennt wären. Beim Abschrecken würde voraussichtlich ein Teil des kubischen Bereichs in eine tetragonale Phase umgewandelt werden, so daß auf beiden Seiten der Mischungslücke tetragonale Mischkristalle auftreten. Dies würde sich besonders in der Lage der Interferenzen mit hohem l im Indextripel hkl bemerkbar machen, welche in dem betrachteten Bereich dann stark verbreitert oder in zwei Peaks aufgespalten sein müßten. Die Meßwerte waren jedoch weitgehend normal und wiesen keine Besonderheiten auf.

Es dürfte daher der Schluß erlaubt sein, daß unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Mischungslücke zwischen kubischen Spinellen mit gelöstem Mn_3O_4 und tetragonalem Mn_3O_4 mit gelösten kubischen Spinellen in den Systemen

Mn_3O_4-$MnRh_2O_4$, Co_3O_4-Mn_3O_4 (und möglicherweise auch Mn_3O_4-$MnAl_2O_4$) nicht beobachtet wird. Es dürften damit weitere Fälle völliger Mischbarkeit zwischen unterschiedlichen Strukturen gefunden sein, wie sie bereits früher von Kordes und Mitarbeiter [118, 119] an Mischungen aus NaCl-kubischen mit hexagonalen Strukturen sowie aus Mischungen von spinellkubischen mit hexagonalen Substanzen gefunden wurden.

III. Weitere Systeme mit Rhodium

1. Das System Co_3O_4-$CoRh_2O_4$

Literaturübersicht

Mitteilungen über das Spinellsystem Co_3O_4-$CoRh_2O_4$ sind in der Literatur sehr selten. Aus Untersuchungen von Bertaut, Forrat und Dulac [56] geht hervor, daß ein Spinell mit der Formel $CoRh_2O_4$ existiert, der ein kubisches Gitter mit der Konstanten a = 8,495 Å besitzt. Er soll ein normaler Spinell mit den Rh^{3+}-Ionen auf den B-Plätzen sein [93]. Magnetische Untersuchungen wurden von Blasse [44] sowie von Blasse und Schipper [94] ausgeführt. Aus einem isothermen Abbauversuch zog Finkener [58] orientierende Schlüsse über das System, während Kremp [5] mit einer wesentlich verbesserten Methode ein isothermes Phasendreieck bei 1100 °C, die Bildungswärme des Spinells aus den Oxiden Rh_2O_3 und CoO sowie das Aktivitätsdiagramm für die Mischphasen ermitteln konnte. Darin erscheint eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen den beiden Spinellen Co_3O_4 und $CoRh_2O_4$ welche bei 1100 °C nahe der Zusammensetzung 3 $CoRh_2O_4$ + Co_3O_4 einen ausgezeichneten Punkt aufweist. Bei dieser Zusammensetzung steht der Mischkristall sowohl mit metallischem Rhodium als auch mit CoO im Gleichgewicht.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Es erschien wünschenswert, die Mischbarkeit sowie die Gitterkonstanten der Mischphasen auf röntgenographischem Wege festzustellen. Ferner sollte geklärt werden, ob bei der ausgezeichneten Zusammensetzung irgendwelche strukturellen Besonderheiten zu beobachten wären. Schließlich handelt es sich auch hier um ein Spinellsystem, allerdings aus zwei kubischen Spinellen, welche in den vorangegangenen Systemen beteiligt waren, so daß auch aus diesem Grunde ein Interesse an diesem System bestand.
Die Komponenten Co_3O_4 und Rh_2O_3 wurden in geeignetem Verhältnis gemischt und bei 1000 °C im Sauerstoffstrom mehrere Tage geglüht. Nach dem Abschrecken an Luft wurde unter Verwendung von Cu-Kα-Strahlung mit dem Zählrohrgoniometer das Pulverdiagramm ermittelt, sowie durch Reduktionsanalyse der Sauerstoffgehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 und Bild 25 dargestellt.

Diskussion

Der Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung folgt einer Geraden, welche die Werte für reines Co_3O_4 und reines $CoRh_2O_4$ miteinander verbindet. Es liegt also eine prinzipiell vollständige Reihe von Mischkristallen von spinellkubischer Struktur vor.

Bei 1000 °C erreicht die Mischbarkeit bei etwa $N_{Co_3O_4} = 0{,}8$ eine Grenze. Kobalt-reichere Spinelle konnten bei dieser Temperatur nicht erhalten werden. Bedenkt man jedoch, daß das reine Co_3O_4 bei dieser Temperatur gar nicht mehr beständig sein kann, so ist die gefundene Grenze statt einer Lösungsgrenze wohl eher eine Beständigkeitsgrenze.

Um dies zu entscheiden, wurde versucht, bei tieferen Temperaturen Mischungen herzustellen. Versuche bei 860 - 940 °C verliefen jedoch negativ, weil die Reaktion der Komponenten außerordentlich langsam war. Daher wurde die Versuchstempe-

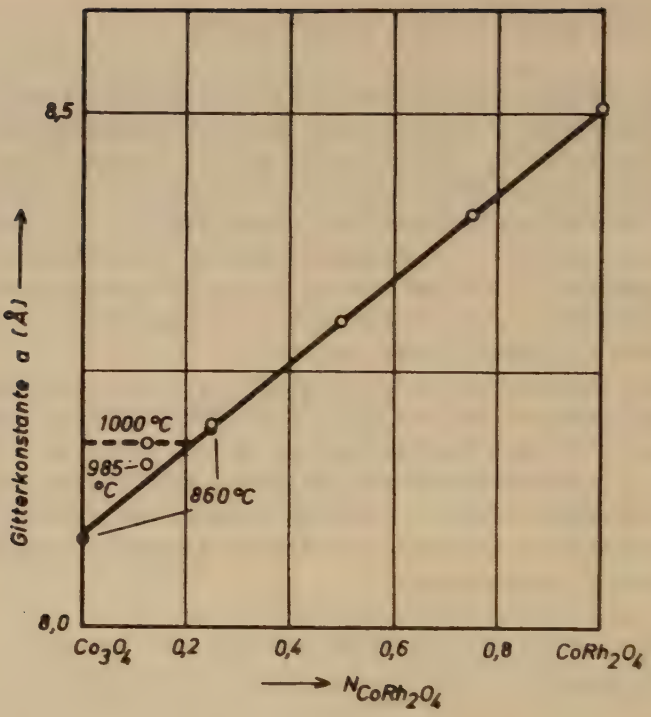

Bild 25: Verlauf der Gitterkonstanten im System Co_3O_4-$CoRh_2O_4$ nach Abschrecken von 1000 °C (bzw. 860°, 985°C)

ratur direkt an den Zersetzungspunkt des Co_3O_4 gelegt, welcher nach Stemmler [52] in reinem Sauerstoff bei 985 °C liegt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen konnte so ein Produkt erhalten werden, dessen Gitterkonstante nahezu der einer einphasigen Mischung von Co_3O_4 und $CoRh_2O_4$ von 12,5 Mol% entsprach. Daraus geht hervor, daß die bei 20 Mol% gefundene Grenze keine Löslichkeitsgrenze, sondern eine Zerfallsgrenze darstellt.

Aus der bei Stemmler mitgeteilten Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes von Co_3O_4 errechnet man für 1000 °C nach der Formel

$$\log p_{O_2}(\text{Torr}) = -\ 16\,865{,}1/T\ +\ 16{,}5271$$

einen Zersetzungsdruck von 1908 Torr (Grunddruck). Dieser ist in den Mischungen bei $N_{Co_3O_4} = 0{,}80$ auf 760 Torr verschoben worden. Wendet man auf die Zerfallsgleichung

$$2\ Co_3O_4 \rightleftharpoons 6\ CoO + O_2$$

das Massenwirkungsgesetz an, so kann man daraus die Aktivität des CoO in der Mischung bei 80 Mol% errechnen. Man erhält nach

$$\frac{(a_{Co_3O_4})^2}{(a_{CoO})^6} \cdot p_{O_2}(\text{grund}) = p_{O_2}(\text{verschoben})$$

einen Wert von

$$a_{Co_3O_4} = 0{,}63 \qquad \text{bei } N_{Co_3O_4} = 0{,}80$$

Dies bedeutet, daß die Aktivitätskurve besonders stark negativ von der Idealität abweicht (vgl. [5]).

Wie die Reduktionsanalyse ausweist, liegt der Sauerstoffgehalt in Rhodium-reichen Proben bei dem stöchiometrischen Wert 4,00. Schon bei einer Mischung der Spinelle im Verhältnis 1:1 findet sich jedoch ein Sauerstoff-Defizit, welches durch die Zerfallsneigung des hier unbeständigen Co_3O_4 verursacht sein dürfte. Nachglühen der Proben bei 860 °C in reinem Sauerstoff führte in jedem Fall wieder auf die stöchiometrische Zusammensetzung (vgl. Tabelle 11).

Für die reinen Komponenten erhält man Gitterkonstanten, welche im Fall des Co_3O_4 mit den früher ermittelten übereinstimmen.

Für $CoRh_2O_4$ ergibt die Interferenz 440 einen Wert

$$a = 8{,}506 \pm 0{,}004\ \text{Å}$$

Eine Präzisionsbestimmung gelang nicht, da die Interferenzen deutlich verbreitert waren und bei großen Winkeln eine genaue Vermessung unmöglich machten. Eine Abschätzung anhand der Meßwerte für Co_3O_4 (Bild 21) ergibt jedoch, daß der Wert

a (440) bei der Extrapolation auf $\sin^2 \theta = 1$ gewöhnlich um 0,003 Å sinkt. Andererseits kommt der Korrekturwert von 0,0003 a = 0,0024 Å beim Vergleich mit anderen Literaturdaten hinzu, so daß der aus 440 ermittelte Wert sehr nahe bei dem extrapolierten und korrigierten Präzisionswert liegen dürfte, weil sich die Korrekturen hier ausgleichen.

Eine Gegnüberstellung der vorliegenden Ergebnisse mit den Literaturwerten ergibt sehr befriedigende Übereinstimmung. Auch Kremp [5] erhielt völlige Mischbarkeit, und die Gitterkonstante wurde von Bertaut und Mitarbeitern zu 8,495 Å erhalten [56].

2. Das System Rh_2O_3-Fe_2O_3

Während Rh_2O_3 mit vielen zweiwertigen Metallen Spinelle bildet, konnte ein Spinell mit der Formel $FeRh_2O_4$ bisher nicht erhalten werden. Sowohl bei Blasse [44] als auch bei Kremp [5] mißlangen Versuche zu seiner Herstellung. Es wurde nur eine vollständige Mischkristallreihe Rh_2O_3-Fe_2O_3 gefunden, welche mit reinem Rh-Metall im Gleichgewicht steht [5, 43].

Im Gegensatz dazu berichtet Khanolkar [57] von einer Verbindung $FeRhO_3$, welche Ilmenitstruktur besitzen sollte.

Kren, Szabo und Konczos [43] untersuchten das System mit Hilfe der Neutronenbeugung. Dabei wurden Linien einer Ilmenit-Phase nicht gefunden und sämtlichen Mischphasen eine Hämatitstruktur zugeschrieben. Die Gitterkonstanten der Mischphasen sind ebenfalls bestimmt worden, allerdings mit geringer Genauigkeit. Auch die magnetischen Eigenschaften zeigen nach diesen Autoren an, daß nur eine Verdünnung der Fe^{3+}-Ionen durch die Rh^{3+}-Ionen stattfindet.

Da die Messungen bei Kremp [5] zunächst zu keinen klaren Ergebnissen führten, weil die Ausgangsstoffe zusätzliche Energieinhalte besaßen (d. h. nicht ausreichend ausgeheilt waren), wurden röntgenographische Messungen unternommen.

Das Ziel war, die Mischbarkeit der Komponenten zu überprüfen sowie die Gitterkonstanten der Mischphasen genauer festzulegen. Nachdem die vorliegenden Messungen die völlige Mischbarkeit der beiden Komponenten erwiesen hatten, wurde die Notwendigkeit der Ausheilung auch bei den isothermen Abbauten erkannt, worauf Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden erzielt werden konnte. Schließlich sollte geprüft werden, ob auch durch die Mittel der Röntgenbeugungsuntersuchung keine Spinellphase entdeckt werden könnte.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Geeignete Mengen Rh_2O_3 und Fe_2O_3 wurden zusammengewogen und sorgfältig verrieben. Die Mischungen von etwa 1 g wurden im Sauerstoffstrom bei 1100 °C mehrere Tage geglüht und an der Luft abgeschreckt.

Die Proben wurden mit dem Zählrohrgoniometer untersucht wobei Cu-Kα-Strahlung verwendet wurde. Diese verursachte zwar eine Fluoreszenz wegen des anwesenden Eisens, doch konnte durch Diskriminierung der Impulse aus dem Szintillationszähler die Fluoreszenzstrahlung ausreichend unterdrückt werden.

Die Meßwerte sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Es wurde über den ganzen Mischungsbereich eine Hämatitphase gefunden, deren Gitterkonstante a bei hexagonaler Indizierung linear mit der Zusammensetzung von der für reines Fe_2O_3 zu der für reines Rh_2O_3 variiert. Die Gitterkonstante c zeigte einen hiervon abweichenden Gang. Sie blieb in Rh-reichen Mischungen nahezu konstant und sank erst in Fe-reichen Mischungen stärker ab. Das Verhältnis a/c folgt einer mäßig gekrümmten Linie. Sämtliche Konstanten sind in Bild 26, 27 und 28 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt.

Eine Probe mit dem Metallverhältnis Fe:Rh = 40:60 wurde auch an der Luft bei 1100 °C geglüht. Dabei gab die Substanz Sauerstoff ab und ging in eine zweiphasige Mischung aus

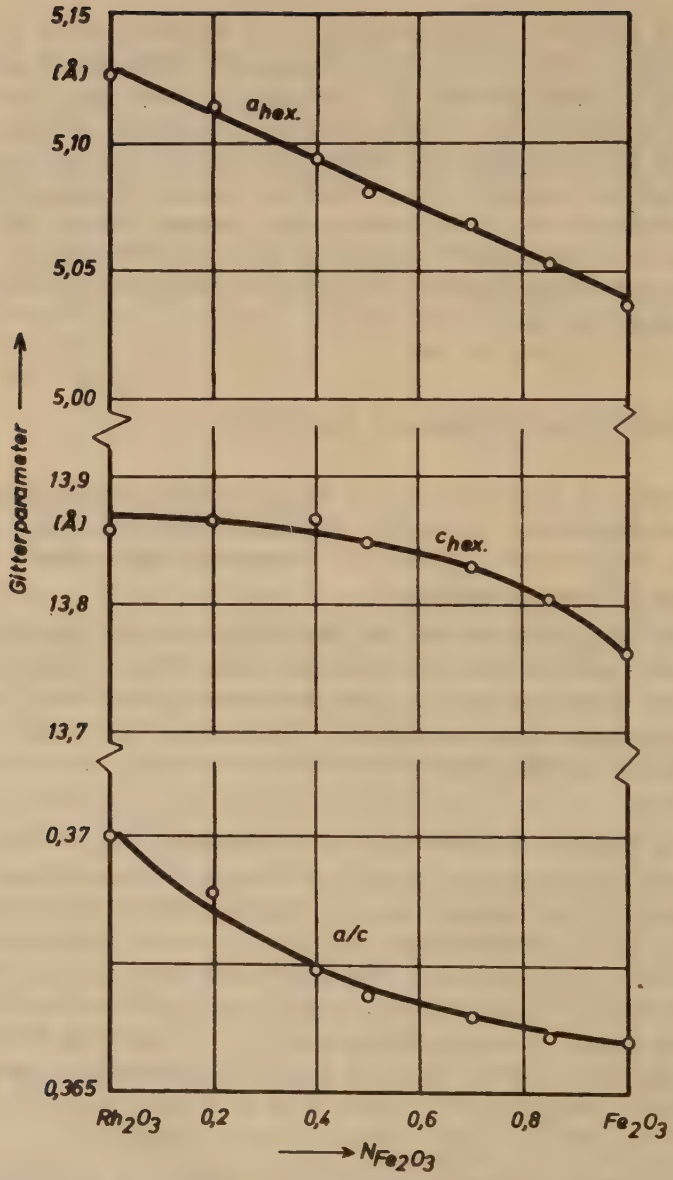

Bild 26: Verlauf der Gitterparameter im System Rh_2O_3-Fe_2O_3 nach Abschrecken von 1100 °C (hexagonal indiziert)

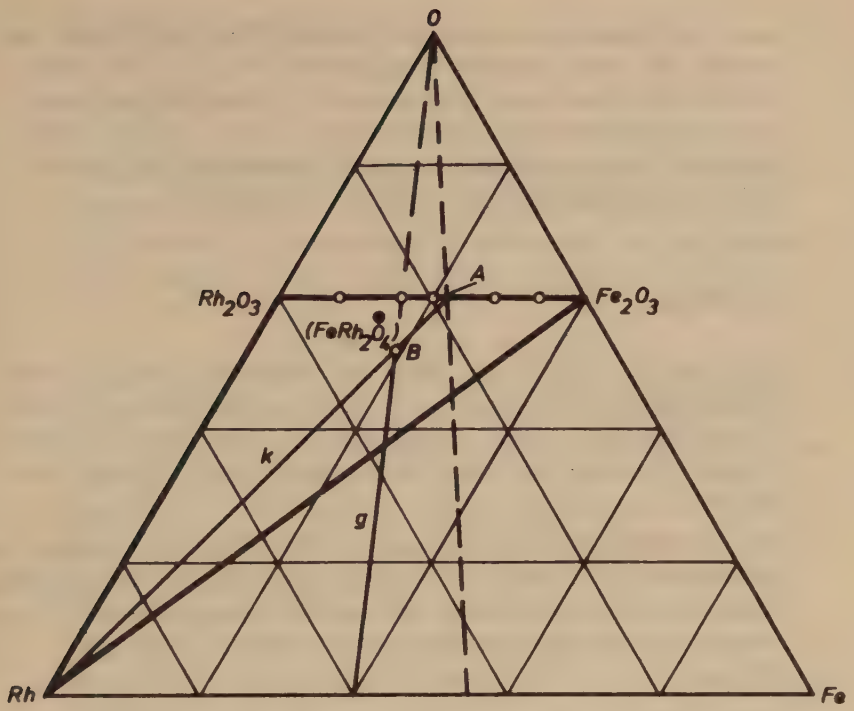

Bild 27: Isothermes Phasendreieck für 1100 °C
System Fe-Rh-O
Fe_2O_3-Rh_2O_3-Mischkristalle im Gleichgewicht
mit Rh und Sauerstoff

$(FeRh)_2O_3$ und metallisches Rh über. Eine Spinellphase konnte aber nicht beobachtet werden. Die Oxidphase besaß eine Gitterkonstante a = 5,072 bis 5,078 Å entprechend einem Metallverhältnis Fe:Rh = 55:45. Man kann diesen Wert durch Interpolation der Gitterkonstanten aus Bild 26 erhalten. Trägt man diesen Wert in ein Phasendreieck ein (Punkt A in Bild 27), so erhält man für den Gleichgewichtsdruck 157 Torr O_2 (Luft) eine Konode (Linie k).Diese verbindet die Oxidphase mit dem reinen Rh. Zeichnet man außerdem von der ursprünglichen Phase mit 60% Rh eine Linie konstanten Metallverhältnisses (Linie g), eine sog. Lauflinie, so muß die Totalzusammensetzung der Probe durch einen Punkt dieser Linie, aber

auch der Konode gegeben sein. Dies ist am Schnittpunkt der Linien bei einem Sauerstoff-Atombruch von 0,52 der Fall (Punkt B). Eine zusätzlich ausgeführte Reduktionsanalyse ergab einen Sauerstoff-Atombruch von 0,514. Die an Luft geglühte Probe wird also in ihrer Zusammensetzung durch Punkt B im Phasendreieck, Bild 27, dargestellt.

Diskussion

Der Punkt B liegt in der Nähe der Zusammensetzung des Spinells $FeRh_2O_4$. Da jedoch im Röntgendiagramm keine Spinell-Linien gefunden wurden, dürfte der Schluß erlaubt sein, daß dieser Spinell nicht unter den angegebenen Bedinungen existiert.

Die bei Khanolkar [57] angegebene Phase stimmt in ihren Gitterkonstanten mit den für eine Mischung Fe:Rh = 50:50 gefundenen genau überein, wenn man von der hexagonalen auf rhomboedrische Indizierung umrechnet. Es ergibt sich für

"$FeRhO_3$" a = 5,46 Å [57]

$Fe_2O_3 + Rh_2O_3$ a = 5,46 Å

Daraus dürfte hervorgehen, daß die bei Khanolkar berichtete Ilmenitphase nichts anderes ist als eine 1:1-Mischung der beiden hämatitischen Komponenten. Dies erscheint umso eher möglich, als Ilmenit sich von Hämatit im Wesentlichen nur durch ein Abwechseln in der Besetzung der Kationenplätze unterscheidet. Während im Hämatitgitter alle Kationenplätze von Fe-Ionen besetzt sind, werden im Ilmenitgitter abwechselnd Fe- und Ti-Ionen auftreten. Im Röntgendiagramm ist also als einziges Unterscheidungsmerkmal das Auftreten von Überstrukturlinien im Falle des Ilmenits zu erwarten. Gerade diese fehlen jedoch, wie auch Kren, Szabo und Konczos [43] bestätigen.

Das nach den Versuchsergebnissen entworfene Phasendreieck, Bild 27, unterscheidet sich von dem bei Kremp [5] angegebenen isothermen Phasendreieck praktisch nicht. In allen Fällen steht bei 1100 °C und Drucken bis etwa 1 atm Sauerstoff eine einphasige Oxidmischung $(FeRh)_2O_3$ mit reinem Rh im Gleichgewicht.

IV. Das System Cu_2O-Ag_2O

Literaturübersicht

Experimentelle Schwierigkeiten besonderer Art machen die Behandlung von Mischungen aus Cu_2O und Ag_2O besonders problematisch. Eine Hauptursache hierfür ist das Auftreten von Schmelzen in Cu_2O-haltigen Mischungen bei relativ niedriger Temperatur.

Cu_2O schmilzt bei 1230 °C [95], doch wird der Schmelzpunkt sowohl durch einen Überschuß von Sauerstoff, also durch Beteiligung von CuO, als auch durch einen Sauerstoffmangel (Beteiligung von Cu) stark erniedrigt. Die Eutektika liegen für das System Cu_2O-CuO bei 1075 °C, für Cu-Cu_2O bei 1065°C. Bei 1121 °C geht CuO unter Sauerstoffabgabe in Cu_2O über [96], wobei der Zersetzungsdruck 1 atm beträgt. An Luft erfolgt die Zersetzung jedoch schon bei 1027 °C. Durch Zumischen von Ag werden die Schmelzpunkte in den Systemen Cu-Cu_2O und CuO-Cu_2O noch weiter erniedrigt werden, so daß das System Cu_2O-Ag_2O in fester Phase an Luft kaum zu untersuchen sein dürfte.

Kohlmeyer und Sprenger [97] untersuchen demgemäß das System Cu-Ag-O bei Temperaturen von 1100 - 1200 °C im Schmelzfluß, wobei gefunden wird, daß sich Ag_2O in Cu_2O bis zu etwa 32,8 Mol% löst.

Hinderlich ist bei diesen Versuchen vor allem die Unbeständigkeit des Tiegelmaterials gegen die Schmelzen. Es scheint praktisch kein Material zu geben, welches gegen geschmolzenes Cu_2O beständig ist. Heinrich [98] weist in den Cu-haltigen Schlakkenschmelzen schon nach geringer Einwirkzeit Verbindungen des Tiegels mit der Schlacke nach.

Schließlich besitzen Schlacken, welche Cu und Ag enthalten, eine sehr große Abscheidungsgeschwindigkeit. Es scheint, daß auch rasches Abschrecken den Zerfall in die Randphasen nicht verhindern kann [99].

Isotherme Abbauversuche von Stemmler [52] bei 950 °C ergeben

ein Phasendreieck, in welchem die große Löslichkeit des Ag_2O in Cu_2O bestätigt wird (20 Mol%). Außerdem erscheint ein ausgezeichneter Punkt, welcher bei ca. 38 Mol% Ag_2O liegt (vgl. Bild 32). Auch der Aktivitätsverlauf im Lösungsbereich konnte ermittelt werden.

Die Gitterkonstanten der reinen Oxide konnten aus der Literatur entnommen werden. Sie betragen für

Cu_2O Cupritgitter $a = 4{,}252 \pm 0{,}002$ Å [100]

Ag_2O Cupritgitter $a = 4{,}718$ Å [101]

Die Differenz beträgt ca. 12%.

Eine röntgenographische Untersuchung des Systems wurde begonnen, da sowohl wegen der Mischbarkeit von Ag_2O und Cu_2O im Rahmen der Probleme in dieser Arbeit ein gewisses Interesse bestand, als auch wegen des bei Stemmler [52] gefundenen ausgezeichneten Punktes, über dessen Bedeutung noch keine ausreichende Klarheit bestand.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Zur Herstellung geeigneter Mischphasen aus Cu_2O und Ag_2O wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst wurde versucht, nach der Methode von Kohlmeyer und Sprenger [97] durch Oxidation von Ag und Cu im Sauerstoffstrom Oxidgemische bei Temperaturen um 1100 °C herzustellen. Die Versuche verliefen sämtlich im Schmelzfluß in einem vertikalen Ofen, in welchen Sauerstoff eingeblasen wurde.

Nach etwa 30 Minuten wurden die Schmelzen auf eine flache Kupferpfanne ausgegossen, wo sie innerhalb einer Minute durch Wasserkühlung von außen abgeschreckt wurden. Die Oxidphase konnte danach mechanisch von dem silberreichen Regulus abgetrennt werden. Sie wurde zermahlen und im Zählrohrgoniometer untersucht.

Alle auf diese Weise erhaltenen Proben zeigten außer den Interferenzen der Oxide von Cu und Ag stets noch Linien,

die dem reinen metallischen Silber zugeordnet werden mußten. Daraus geht hervor, daß sich beim Abschrecken aus der zunächst homogenen Schlacke reines Ag in feiner Verteilung abgeschieden hat, welches nicht mehr zu dem Regulus gelangen konnte. Die Gitterkonstanten der Oxidgemische streuten stark und zeigten keine eindeutige Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Schließlich waren in fast allen Proben auch Interferenzen des CuO zu finden, und alle Versuche, dieses unter den gegebenen Bedingungen auszuschließen, schlugen fehl. Wurde der Partialdruck des Sauerstoffes über der Schmelze gesenkt, so konnte das Silber nicht mehr ausreichend oxidiert werden. Zugabe von metallischem Cu zu Cu_2O führte ebenfalls in rascher Reaktion zu CuO-haltigen Produkten. Eine Absenkung der Temperatur auf Werte um 1000 °C brachte ebenfalls keinen Erfolg, zeigte jedoch, daß auch bei dieser Temperatur noch flüssige Phasen vorlagen.

Als Ausweg bot sich die Möglichkeit, feste Gemische aus Cu, CuO und Ag im Vakuum in den Ofen zu bringen, unter dem eigenen Zersetzungsdruck zu glühen und nach scharfem Abschrecken zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst orientierend von zwei repräsentativen Proben ein Schmelzdiagramm aufgenommen. Diese wurden bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von ca. 5 - 10°/min ermittelt. Wegen der Reaktionen mit der Tiegelwand (Al_2O_3) mußte außerdem die Zusammensetzung der Oxidphase analytisch ermittelt werden.

Zunächst wurde durch Reduktion mit H_2 der Sauerstoffgehalt bestimmt. Die metallischen Rückstände wurden in HNO_3 gelöst und Ag elektrolytisch abgeschieden [102].

Die Bilder 28 und 29 zeigen die Abkühlungskurven nebst den analytischen Zusammensetzungen von zwei repräsentativen Proben. Die silberärmste zeigt bei 10,7 Atom% Ag und 36,7 Atom% Sauerstoff drei Knickpunkte, welche bei 1025, 1005 und 935°C liegen. Es wird angenommen, daß diese Punkte den Erstarrungsvorgang der oxidischen und metallischen Phase beschreiben. Nach Kohlmeyer [103] läge die tiefste Erstarrungstemperatur des Ag bei Anwesenheit von Sauerstoff bei 930 - 905 °C, was

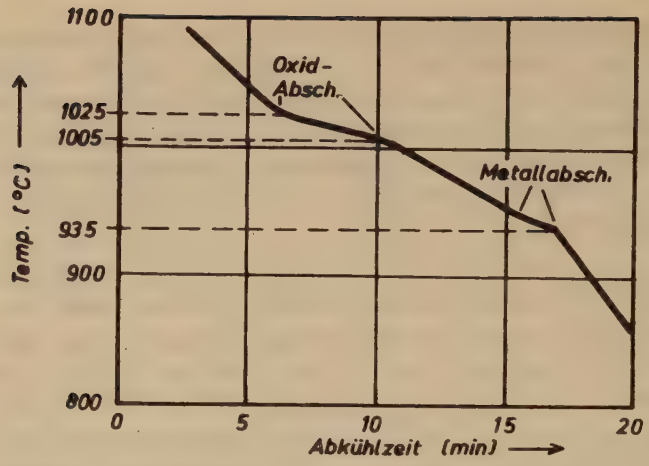

Bild 28: Abkühlungskruve einer Cu-Ag-O-Probe mit 10,7 Atom% Ag und 36,7 Atom% Sauerstoff

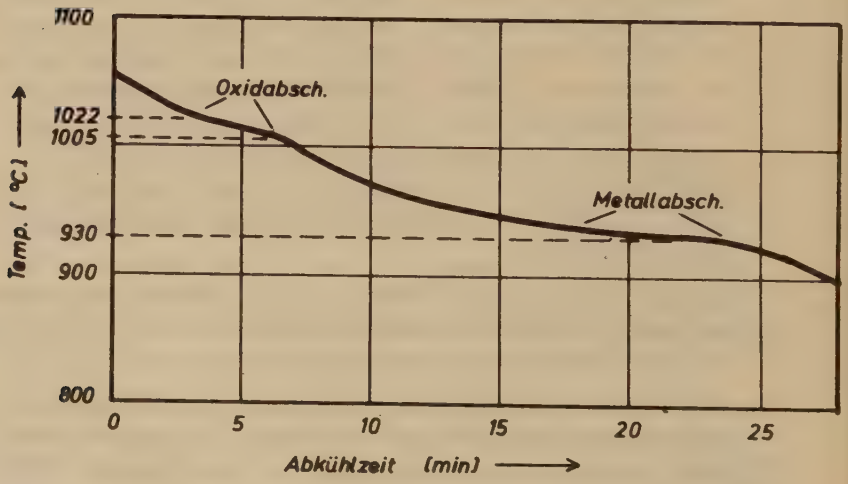

Bild 29: Abkühlungskurve einer Cu-Ag-O-Probe mit 16,7 Atom% Ag und 35,4 Atom% Sauerstoff

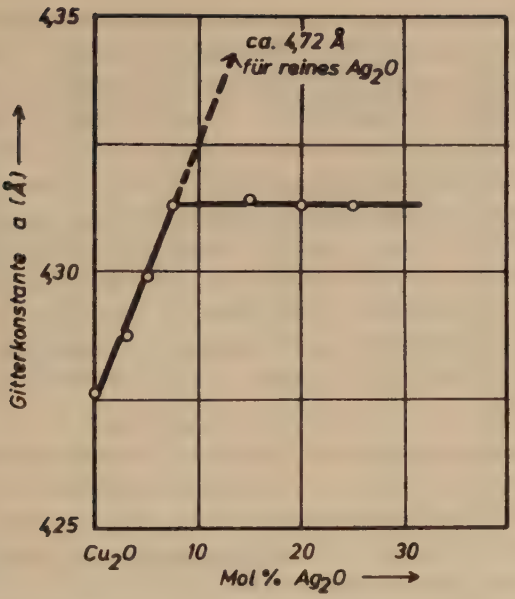

Bild 30: Verlauf der Gitterkonstanten bei der Auflösung von Ag_2O in Cu_2O nach Abschrecken von 900 °C

mit dem obigen Wert gut übereinstimmt.

Eine weitere Probe mit 16,7 Atom% Ag und 35,4 Atom% Sauerstoff ergab eine ähnliche Abkühlungskurve. Bei 1022 - 1005 °C wurde ein Abscheidungsvorgang, wahrscheinlich der Oxidphase, beobachtet, und bei 940 - 930 °C folgt wiederum die Abscheidung des Metalls, wobei ein fast horizontales Stück bei 930 °C erscheint (Bild 29).

Wie diese Werte zeigen, liegt eine einwandfrei feste Probe erst bei Temperaturen um 900 °C vor. Daher wurde diese Temperatur für die weiteren Versuche festgesetzt.

Aus gepulvertem Cu, analysenreinem CuO und Ag-Pulver wurden Proben durch Zusammenwiegen und Verreiben hergestellt. Die Mengen von Metall und Oxid wurden so gewählt, daß die erwartete Zusammensetzung der Probe einschließlich des Sauerstoffgehaltes genau vorgegeben war. Die Proben wurden in einem Tonerdeschiffchen in ein Pythagorasrohr gebracht und die

Rohre evakuiert. Danach wurden sie in einen Röhrenofen geschoben, welcher sich bei einer Temperatur von 900 °C befand. Die Glühzeiten waren sehr lang und betrugen 2 - 3 Wochen. Um die Sauerstoffabgabe der Proben an den Gasraum auszugleichen, wurde ein Sauerstoffüberschuß von 0,5 mg-Atomen in Form von CuO eingesetzt. Dieser Wert hatte sich bei Vorversuchen an reinen CuO-Cu-Proben ergeben, welche ohne diesen Überschuß stets noch Cu neben Cu_2O aufwiesen. Nach Versuchsende wurden die Proben aus den rasch geöffneten Rohren in H_2O gestürzt. Nur durch so scharfes Abschrecken waren reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Vermessen wurde im Zählrohrgoniometer mit Kobalt-Strahlung.

Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen Ag_2O nur bis zu etwa 7,5 Mol% in Cu_2O löslich war. Eine Zusammenstellung der Meßwerte gibt Tabelle 13, eine graphische Darstellung Bild 30. Die Gitterkonstanten für den Lösungsbereich folgen einer Geraden, welche nahezu auf den Wert für reines Ag_2O zielen dürfte, ändern sich jedoch ab 7,5 Mol% Ag_2O nicht mehr, wodurch der Beginn der Mischungslücke angezeigt wird.

Eine Probe mit einem Verhältnis Ag:Cu = 40:60 zeigte im Vergleich mit anderen Aufnahmen keine Besonderheiten, so daß röntgenographisch bei 900 °C an dem von Stemmler bei 950 °C gefundenen ausgezeichneten Punkt keine außergewöhnlichen Merkmale zu finden sind.

Abschließend wurde noch an einer reinen Probe Cu_2O, welche aus CuO durch Zersetzung im Vakuum bei 1000 °C hergestellt war, die genaue Gitterkonstante ermittelt. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 14 und Bild 31. Die Extrapolation liefert

$$a = 4{,}2688 \text{ Å} \quad .$$

woraus mit der systematischen Korrektur von 0,0003 a ein Wert von

$$a_{korr.} = 4{,}2700 \pm 0{,}0002 \text{ Å}$$

erhalten wird. Der Fehler sollte bei den größten Beugungswinkeln $5 \cdot 10^{-5}$ betragen, also etwa ± 0,0002 Å. (Neuester Literaturwert 4,2696 Å [121]).

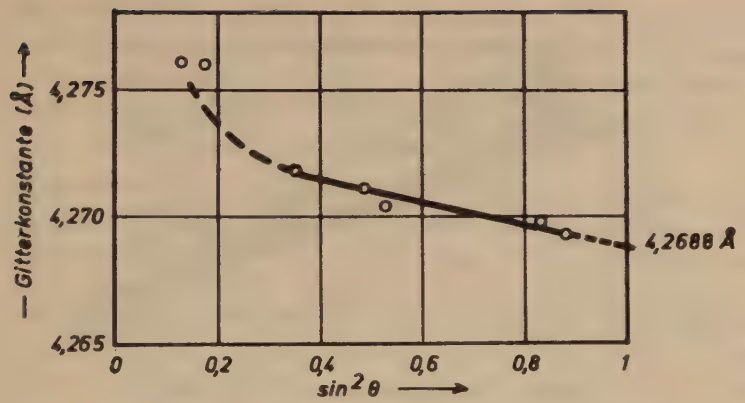

Bild 31: Extrapolation der Gitterkonstanten von Cu_2O auf $\vartheta = 90$ bzw. $\sin^2 \vartheta = 1$

Diskussion der Ergebnisse

In Bestätigung der Literaturangaben erweist sich das System Cu-Ag-O als äußerst schwieriges Untersuchungsobjekt. Schmelzerscheinungen, welche erst bei 900 °C sicher ausgeschlossen werden können, und Reaktionen mit dem Tiegelmaterial komplizieren die Sachlage.

Bei 900 °C ist außer einer Randlöslichkeit von 7,5 Mol% Ag_2O in Cu_2O keine Besonderheit in diesem System festzustellen. Die Gitterkonstanten folgen einem Stück einer Vegard-Geraden, welche auf das reine Ag_2O zu zielen scheint. Der ausgezeichnete Punkt bei etwa 38 Mol% Ag_2O wurde nicht gefunden. Es fragt sich, inwieweit die Unterschiede zwischen dieser Arbeit und den Arbeiten von Stemmler [52] und Kohlmeyer und Sprenger [97] auf die Temperaturunterschiede zurückzuführen sind.

Bedenkt man, daß die Versuche von Stemmler bei Temperaturen von 950 °C ausgeführt wurden, so muß auch die Beteiligung einer flüssigen Phase an seinen Gleichgewichten als möglich angesehen werden. In Übereinstimmung damit erwähnt auch Stemmler das Auftreten von Schmelzen in seinen Versuchen. Der Punkt A in seinem Phasendreieck (Bild 32) könnte daher möglicher-

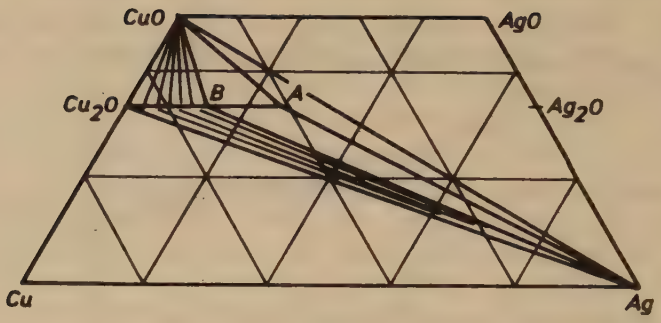

Bild 32: Isothermes Phasendiagramm CuO-AgO-Cu-Ag bei 950 °C nach Stemmler [52]
Schraffiert: Bivarianzgebiete

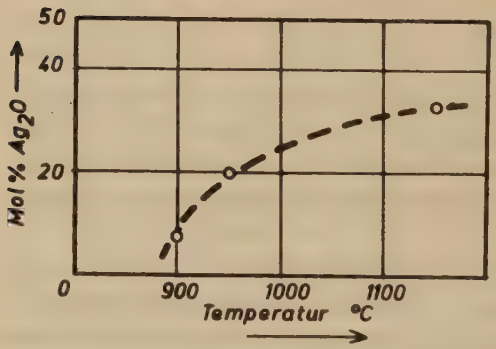

Bild 33: Löslichkeit von Ag_2O in Cu_2O in Abhängigkeit von der Temperatur

weise auch durch Beteiligung einer flüssigen Phase zustandekommen. Dies würde bedeuten, daß die Löslichkeit des Ag_2O in Cu_2O bis zum Punkte A geht, daß aber ab Punkt B Schmelzen als vierte Phase am Gleichgewicht teilnehmen und das System univariant machen.

Im Widerspruch dazu steht die in den vorliegenden Versuchen ermittelte geringe Löslichkeit von nur 7,5 Mol% Ag_2O bei 900 °C. Inwieweit diese den Verhältnissen bei der Versuchstemperatur 950° entspricht, kann schlecht abgeschätzt werden. Wegen der erwähnten großen Ausscheidungsgeschwindigkeit des Ag könnte er evtl. auch etwas zu klein ausgefallen sein.

Bei Temperaturen um 1100 °C ist jedenfalls die Löslichkeit bedeutend größer, wie die Vorversuche zeigten. Es scheidet sich zwar Ag aus, welches aber in feinverteilter Form in der oxidischen Phase enthalten und also offenbar erst nach dem Erstarren erschienen ist.

Versuchsweise wurde auch aus den Werten von Kohlmeyer und Sprenger, Stemmler und den eigenen Werten eine Temperaturabhängigkeit für die Lösungsgrenze ermittelt, welche in Bild 33 dargestellt ist. Danach scheint die Löslichkeit mit steigender Temperatur stark zuzunehmen, wenn man den Punkt B nach Stemmler als Lösungsgrenze bei 950 °C ansieht. Die Kurve wurde jedoch nur gestrichelt eingezeichnet, da wegen des Phasenübergangs fest-flüssig bei etwa 930 °C kein stetiger Verlauf erwartet werden kann.

V. Das System Cu_2S-Ag_2S

Bei der Untersuchung des Systems Ag-Cu-O erweckte auch das analoge Sulfidsystem Interesse. Dieses System war bereits früher Gegenstand röntgenographischer und thermodynamischer Untersuchungen.

Schenck und Knepper [104] berichten von Versuchen, bei denen Sulfidgemische des Cu und Ag mit einer H_2S/H_2-Atmosphäre bei 400 °C ins Gleichgewicht gebracht wurden. Die Gleichgewichte zeigen bivariantes Verhalten mit Ausnahme von zwei kurzen univarianten Stücken, welche jedoch bei sonst flachem Verlauf der Abbaukurven kaum als Horizontale zu identifizieren sind.

Aus diesen Meßwerten wurde später von Oeters [105, 108] die Aktivität des Ag_2S ermittelt. Dabei wurden die beiden horizontalen Kurvenstücke nicht als Univarianzen angesehen und eine durchgehende Aktivitätskurve aufgestellt.

Aus neueren Untersuchungen, zum Teil unter Verwendung von Hochtemperatur-Röntgenbeugungsaufnahmen geht nun hervor,

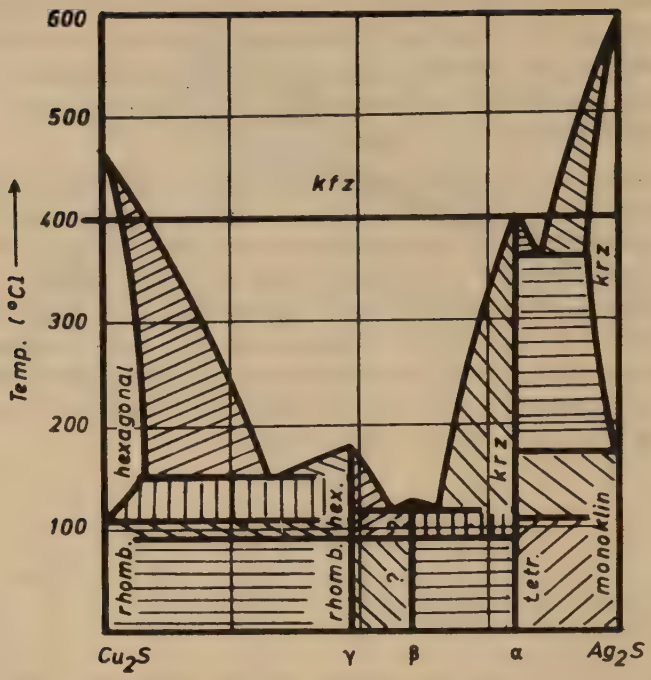

Bild 34: Abgeschätztes Phasendiagramm im System Ag_2S-Cu_2S (Außer der nachgewiesenen Mischbarkeit im kubisch-flächenzentrierten Bereich und vermuteten Randlöslichkeiten wurde weitgehende Unmischbarkeit angenommen, was für tiefe Temperaturen nachgewiesen ist)

daß bei Zimmertemperatur drei intermediäre Phasen im System Cu_2S-Ag_2S vorliegen [106, 107], von denen zwei als Stromeyerit und Jalpait bekannt sind. Die drei Phasen besitzen ebenso wie die beiden Randkomponenten unterschiedliche Kristallgitter und zeigen keine beträchtliche gegenseitige Löslichkeit.

Mit steigender Temperatur wandeln sich jedoch sämtliche Phasen in höher symmetrische Gittertypen um, und bei 600 °C sind schließlich alle kubisch flächenzentriert und völlig mischbar. Der Verlauf der Gitterkonstanten in diesen Mischungen wurde

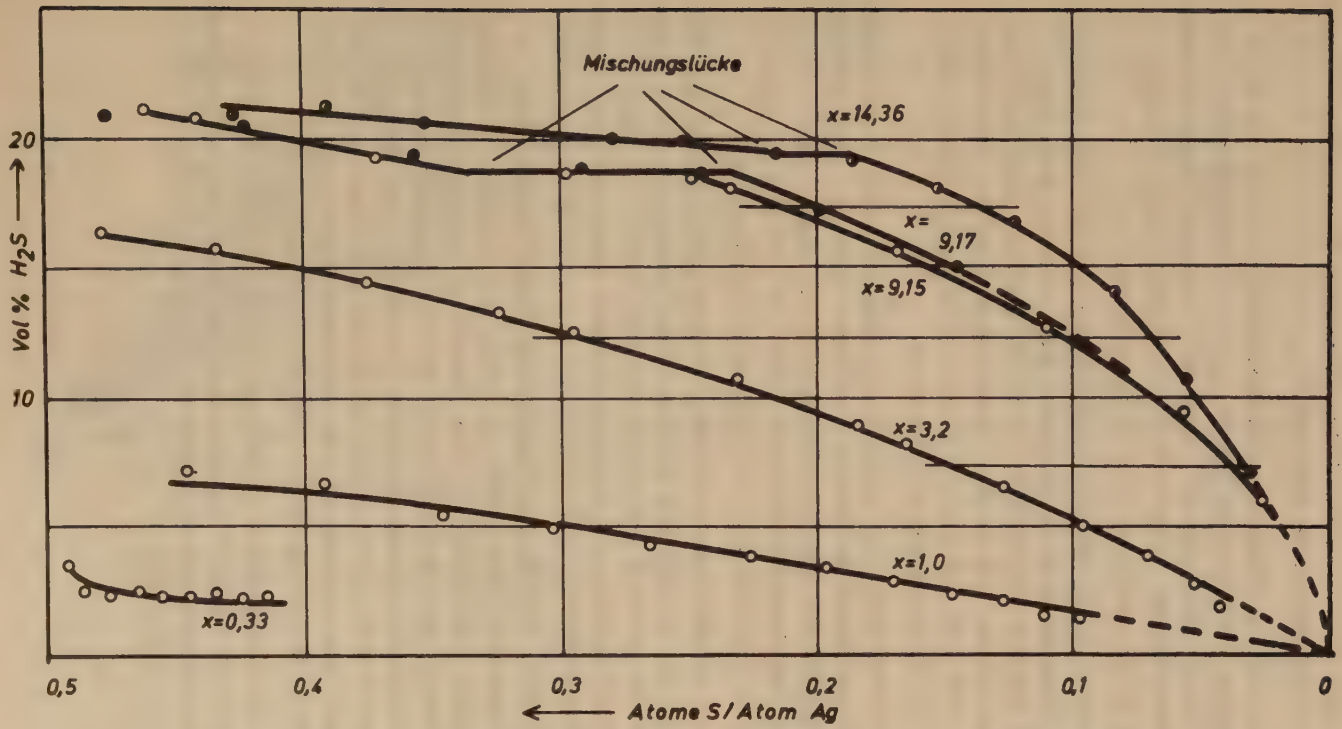

Bild 35: H_2S-Gehalt eines H_2/H_2S-Gemisches im Gleichgewicht mit binären Mischungen: xAg_2S : 1 Cu_2S bei 400 °C

von Djurle [107] durch Pulveraufnahmen in einer Hochtemperatur-Röntgenkammer bestimmt.

Trägt man die Umwandlungstemperaturen von Cu_2S und Ag_2S zusammen mit der drei Phasen α, ß, γ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf, so ergibt sich ein abgeschätztes Phasendiagramm, welches Bild 34 zeigt. Hierin ist auch eine Horizontale bei 400 °C eingetragen.

Es ergibt sich, daß die Versuche von Schenck und Knepper bei hexagonalem Cu_2S beginnen, durch wenige Mol% Ag_2S aber der kubisch-flächenzentrierte Bereich erhalten wird. Dieser bleibt bis zu sehr hohen Ag_2S-Gehalten unverändert, und erst kurz vor dem reinen Silbersulfid erscheint dann eine kubisch-raumzentrierte Phase.

In den Messungen von Schenck und Knepper sollten also zwei Mischungslücken auftreten, von denen eine bei sehr geringen Silbergehalten von den Messungen nicht erfaßt wird. Die zweite Mischungslücke stellt offenbar den Bereich dar, in dem die Abbaukurven eine Horizontale aufweisen.

Um die Verhältnisse zu klären, wurden zunächst aus den Meßwerten von Schenck und Knepper durch Umrechnung neue Abbaukurven ermittelt. Der Gehalt der Gasphase an H_2S, welcher in Funktion des Schwefelgehaltes in Gew% angegeben war, wurde auf Mol Schwefel/ Mol Ag bezogen und in Bild 35 dargestellt.

Aus diesen Abbaukurven lassen sich durch Einzeichnen von Horizontalen, also Linien gleichen H_2S-Gehaltes im Gasraum, aus dem Schnittpunkt mit den Meßkurven diejenigen Phasen ermitteln, welche miteinander bei der Versuchstemperatur im Gleichgewicht stehen. Durch Umrechnung der Zusammensetzung dieser Phasen in Atomprozente Ag, Cu und S können die Horizontalen als Konoden in ein isothermes Phasendreieck übertragen werden, welches in Bild 36 dargestellt ist.

Auch die Grenzen der gemessenen Univarianzgebiete wurden als Konoden in das Phasendreieck eingezeichnet. Sie ergeben auf der Linie Ag_2S-Cu_2S eine Mischungslücke, welche bei 15 Mol% Cu_2S liegt.

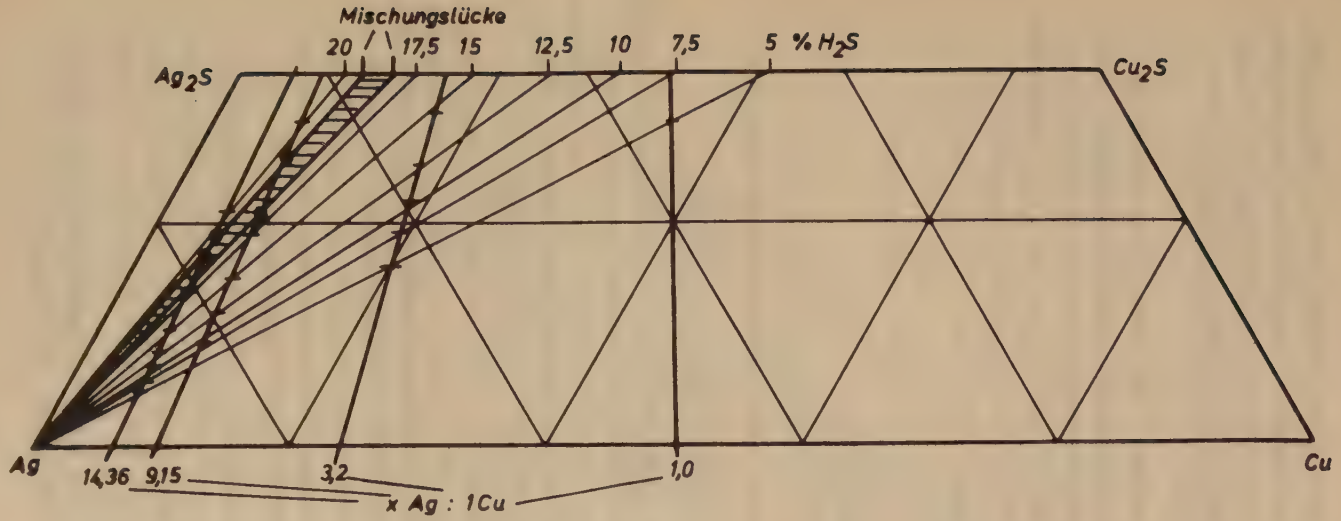

Bild 36: Isothermes Phasendreieck für 400 °C System Ag-Cu-S aus Bild 35

Aus den Meßpunkten geht weiter hervor, daß im übrigen Bereich Cu_2S und Ag_2S miteinander mischbar sind und mit reinem Ag sowie der H_2S/H_2-Gasphase im Gleichgewicht stehen. Über die Mischungslücke bei geringen Ag-Gehalten kann nichts ausgesagt werden.

Da von Schmahl und Knepper [109] das H_2S/H_2-Verhältnis über reinem Ag_2S bestimmt worden ist (Grundsystem), kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetztes der H_2S/H_2-Gehalt über den Mischungen auf die Aktivität des Ag_2S ausgewertet werden. Man erhält für

$$Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons H_2S + 2\,Ag$$

$$\frac{p_{H_2S} \cdot a_{Ag}^{\,2}}{p_{H_2} \cdot a_{Ag_2S}} = k$$

Für reines Ag und reines Sulfid (Grundsystem) wird dann

$$k = (p_{H_2S}/p_{H_2})_{Grund}$$

Wie sich gezeigt hat, koexistieren die Mischungen mit reinem Ag, so daß bei Messung des H_2S/H_2-Verhältnisses mit $a_{Ag} = 1$ die Aktivität von Ag_2S berechnet werden kann. Die Ergebnisse aus den Meßwerten und den Konodenfußpunkten sind in Tabelle 15 zusammengefaßt und werden in Bild 37 dargestellt *).

Die Mischungslücke erscheint im Aktivitätsdiagramm als kurze Horizontale, welche die Aktivitäten in kubisch-raumzentrierten und kubisch-flächenzentrierten Phasen miteinander verbindet. Da aber das Grundsystem an kubisch-raumzentriertem Ag_2S vermessen wurde, ist nun der größte Teil der Meßwerte auf einen Grundzustand bezogen, der unter den gegebenen Bedingungen gar nicht im Gleichgewicht vorliegt.

Nur in der silberreichen Ecke, in welcher raumzentrierte Mischungen vorliegen, ist die Aktivität der Mischungen auf den entsprechenden Vergleichszustand von reinem Ag_2S (krz) bezogen worden. Nur diese Werte sind ohne Weiters zu akzep-

*) Wegen der sehr dichten Lage der Meßpunkte sind nur die Werte aus den Konodenfußpunkten eingezeichnet.

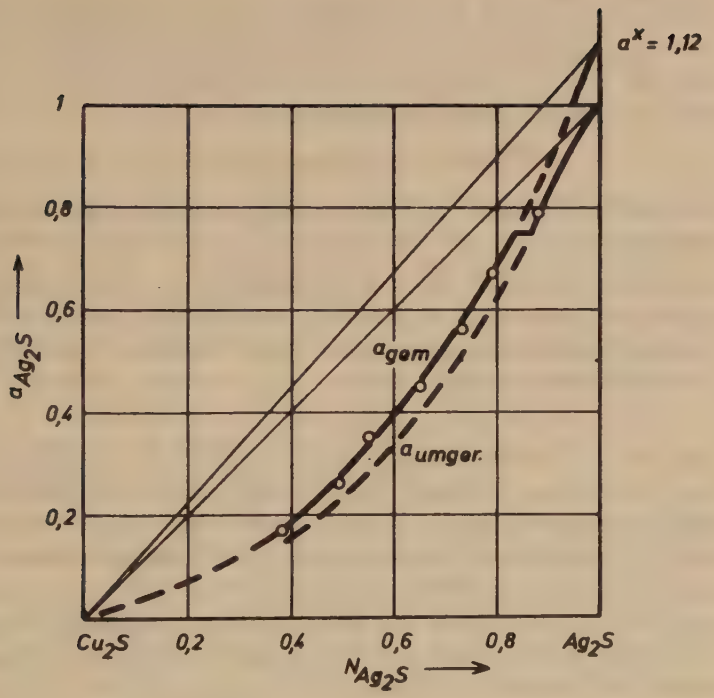

Bild 37: Aktivitätsverlauf im System Ag_2S-Cu_2S bei 400 °C gemäß Messung (———) und nach Umrechnung auf den thermodynmaisch stabilen Bezugszustand (---------)

tieren. Die übrigen beziehen sich auf einen Bezugszustand, der nicht am Gleichgewicht beteiligt ist und sind daher zu hoch.

Extrapoliert man die im flächenzentrierten Bereich ermittelte Aktivitätskurve auf reines Ag_2S, so endet die Kurve demgemäß nicht bei a = 1, sondern bei einem höheren Wert, welcher als

$$a^* = \frac{a_{Ag_2S}(kflz)}{a_{Ag_2S}(krz)}$$

anzusetzen ist. Der Wert von a^* ist durch Extrapolieren nicht genau zu ermitteln. Aus der Breite der Mischungslücke

ergibt sich jedoch unter Berücksichtigung der Steigung, daß hier die Kurve für die flächenzentrierten Mischungen um 12% über der für die raumzentrierten Mischungen liegt. Da a^* über die freie Umwandlungsenthalpie nach

$$RT \ln a^* = \Delta G_{Umw.}$$

in Beziehung steht, muß dieser Wert über die gesamte Kurve konstant sein.

Die Aktivitätskurve für die flächenzentrierten Mischungen, welche also auf eine Ag_2S-Phase bezogen ist, welche unter vergleichbaren Bedingungen gar nicht existent ist, muß nun mit Hilfe des Wertes

$$a^* = 1{,}12$$

umgerechnet werden. Dabei ergibt sich die Aktivitätskurve so, wie sie bei Berücksichtigung des "vergleichbaren Bezugszustandes" erhalten worden wäre. Diese Kurve ist in Bild 37 gestrichelt eingezeichnet und verläuft nunmehr exakt in Richtung auf den Wert $a = 1$ für $N_{Ag_2S} = 1$. Die bei Oeters [105] sowie bei Schmahl [108] angegebene Aktivitätskurve muß daher in dem angegebenen Sinne korrigiert werden und bezieht sich dann auf $a_{Ag_2S(flz)} = 1$.

VI. Das System NiO-CoO

Literaturübersicht

Über dieses System finden sich in der Literatur weitgehende Informationen. Robin [110] untersucht die Mischungen röntgenographisch bei verschiedenen Temperaturen. Er findet bei niedrigen Temperaturen (Ni, Co)O koexistent mit einem Spinell. Bei höheren Temperaturen bis gegen 900 °C in reinem CoO liegt nur noch eine einphasige Mischung der Oxide CoO + NiO vor. Sie besitzt Kochsalzstruktur, und die Gitterkonstanten gehorchen der Vegard-Regel, folgen also einer Geraden zwischen den Werten für die reinen Oxide.

Auch T. und K. Sakata [111] finden eine homogene Mischung über den gesamten Bereich NiO-CoO bei Temperaturen um 1200 °C. Für die reinen Oxide ist die Gitterkonstante

$a_{NiO} = 4{,}176$ Å $\qquad a_{CoO} = 4{,}262$ Å

angegeben und die Vegardregel ist erfüllt.

Der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf Zusammensetzung und Gitterkonstante ist bei Temperaturen um 1000 °C sehr gering [111, 112]. Das Metalldefizit ist geringer als 0,01 Atom% (vgl. hierzu auch [113]).

Auch durch isotherme Abbau-Versuche bei Temperaturen von 860 °C konnte Stemmler [52] zeigen, daß der Spinell Co_3O_4 mit der einphasigen Mischung von NiO und CoO im Gleichgewicht steht. Der Verlauf der Aktivitätskurve des CoO in (Co, Ni)O konnte abgeschätzt werden.

Verschiedene Autoren verweisen jedoch auf besondere Effekte in den Mischungen NiO-CoO bei Gehalten um 60 - 70 Mol% CoO [110, 111]. So geht bei 350 °C in diesem Gebiet der einphasige Spinell in ein zweiphasiges Gemisch aus Spinell und (Co, Ni)O über. Der elektrische Widerstand wird deutlich abgesenkt und ein Oxid der Zusammensetzung $NiCo_2O_3$ scheint sich zu bilden.

Es schien daher wünschenswert, durch genauere Untersuchungen in dem fraglichen Bereich zu klären, ob hier röntgenographische Besonderheiten zu beobachten sind, welche die angegebenen Vermutungen stützen.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Mischungen aus NiO und Co_3O_4 wurden zusammengewogen, verrieben und bei 1100 °C im Sauerstoffstrom mehrere Tage geglüht. Nach dem Abschrecken an Luft wurden im Zählrohrgoniometer Pulveraufnahmen mit Fe-Strahlung aufgenommen.

Die Gitterkonstanten wurden aus den Interferenzen (222) ermittelt und sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Die

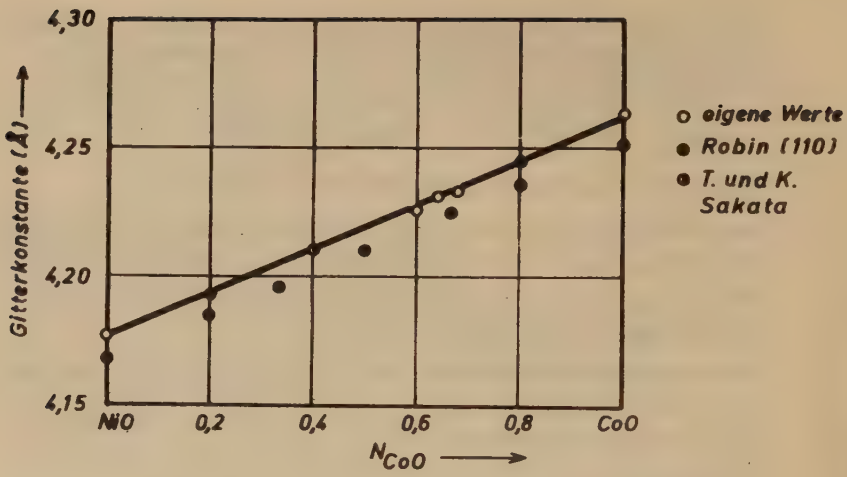

Bild 38: Verlauf der Gitterkonstanten im System NiO-CoO nach Abschrecken von 1100 °C

Übereinstimmung mit den Werten von Robin [110] ist befriedigend, mit den Ergebnissen von T. und K. Sakata [111] sehr gut. Auch die Werte für die reinen Oxide NiO und CoO stimmen mit den Ergebnissen von Eikerling [47] gut überein. Eine graphische Darstellung der eigenen Meßwerte und der Literaturwerte gibt Bild 38.

Diskussion

Die Werte für die Gitterkonstanten verlaufen zwischen den Werten

$$a_{NiO} = 4{,}176\ \text{Å} \quad \text{und} \quad a_{CoO} = 4{,}260\ \text{Å}$$

entlang einer Geraden, erfüllen also die Vegard-Regel. Die Übereinstimmung mit der Literatur ist sehr befriedigend. Irgendwelche Besonderheiten konnten in dem fraglichen Gebiet zwischen 60 und 70 Mol% nicht entdeckt werden. Es scheint daher, daß die oben erwähnten Merkwürdigkeiten andere Ursachen haben.

Es ist anzunehmen, daß der Spinell $NiCo_2O_4$, welcher von Robin [110] und auch von Lotgering [120] gefunden wird, an der Stelle Ni:Co = 1:2, also bei 66,6 Mol% CoO, an den beobachteten Besonderheiten beteiligt ist. Dieser könnte sich auch noch bei erhöhter Temperatur durch eine größere Neigung der Mischungen zum Einbau von Co^{3+}-Ionen bemerkbar machen. Durch die Röntgenbeugung sind aber darüber keine Aussagen erhalten worden. Wie eine Abschätzung der Zählrohrprotokolle zeigt, sind auch die Intensitätsverhältnisse ohne Besonderheiten. Dies ist verständlich, da Ni und Co praktisch denselben Strukturfaktor besitzen.

VII. Die Gültigkeit der Vegard-Regel

Bei allen vorliegenden Meßreihen fällt auf, daß die Gitterkonstanten der Mischphasen bis auf eine Ausnahme einer Geraden folgen, welche die Werte für die reinen Grenzphasen miteinander verbindet. Dieser Sachverhalt wurde zur Ermittlung der Gitterkonstanten von Kryptomodifikationen benutzt.

Diese als Vegard-Regel bekannte Erscheinung [114] ist an vielen Mischungen empirisch gefunden worden. Daneben wird jedoch auch statt einer Additivität der Gitterkonstanten eine Additivität der Volumina beobachtet. Nach Retgers [115] ändert sich in vollständigen Mischkristallreihen von Sulfaten und Alaunen das Volumen linear mit der Zusammensetzung. Auf die Gitterkonstante angewendet würde dies eine Additivität in der dritten Potenz der Gitterkonstanten bedeuten.

Schließlich läßt sich anhand der allgemeinen Gittertheorie zeigen, daß eine Additivität in der n-ten Potenz der Gitterkonstanten zu fordern wäre, wobei n+1 der Born'sche Abstoßungskoeffizient wäre [116].
Aus besonderen Gründen weichen manche Mischungen in bisher nicht erfaßter Weise von diesen Regeln ab. Wird von solchen Fällen abgesehen, so erhält man die Ansätze:

$a = a_1N_1 + a_2N_2$ Vegard

$a^3 = a_1{}^3N_1 + a_2{}^3N_2$ Retgers

$a^n = a_1{}^nN_1 + a_2{}^nN_2$ Grimm und Herzfeld

Die in vorliegender Arbeit durchgeführten Messungen sind jedoch kein ausreichender Beweis für die Gültigkeit der Vegard-Regel bzw. ihre Bevorzugung vor den übrigen Ansätzen. Wie ein Vergleich der Gitterkonstanten zeigt, sind mit sehr geringen Ausnahmen an einer Mischphase stets Partner mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten beteiligt. Dies zeigt die Zusammenstellung in folgender Tabelle.

	a[Å]	Differenz%	Bemerkung
Mn_3O_4	8,535	< 1	Kryptomodif.
$MnRh_2O_4$	8,6068		
Mn_3O_4	8,535		"
$MnAl_2O_4$	8,22	3,6	
Mn_3O_4	8,535		"
Co_3O_4	8,0836	5,3	
Mn_3O_4	8,535		"
$MnFe_2O_4$	8,516	< 1	
Rh_2O_3	5,127	1,8	
Fe_2O_3	5,037		
Co_3O_4	8,0836	5	
$CoRh_2O_4$	8,506		
NiO	4,176	2,2	
CoO	4,262		

Nimmt man als größte Abweichung den Wert 5% (Co_3O_4-$CoRh_2O_4$), so kann allgemein formuliert werden

$$a^n = a_1{}^n N_1 + (1{,}05\ a_1)^n N_2$$

Nimmt man an, daß für n als höchster Wert die Zahl acht zu setzen wäre (Abstoßungsexponent 9), so kann durch Differenzieren nach N_1 die Stelle der größten Abweichung des obigen Ausdrucks vom linearen Ansatz ermittelt werden. Sie liegt im allgemeinen nahe der Stelle $N_1 = 0{,}5$, und dieser Wert kann ohne größere Fehler für alle Mischungen übernommen werden.

Einsetzen der Werte für Co_3O_4 und $CoRh_2O_4$ in die Gleichung ergibt dann mit den Gitterkonstanten aus (440) bei 860 °C

$a_1 = 8{,}501 \qquad a_2 = 8{,}0836; \quad N_1 = N_2 = 0{,}5 \qquad n = 8$

$$a = \sqrt[8]{8{,}501^8 \cdot 0{,}5 + 8{,}0836^8 \cdot 0{,}5} = 8{,}3106\ \text{Å}$$

Nach der Vegard-Regel wären 8,2923 Å zu erwarten, dies sind gerade 0,22% weniger. Die maximale Abweichung bei maximaler Differenz der Gitterkonstanten ist in vorliegenden Messungen also nur sehr gering.

Immerhin sind die Messungen im System Co_3O_4-$CoRh_2O_4$ um etwa eine Zehnerpotenz genauer. Läßt man einen Ablesefehler von ± 1 Winkelminute zu, so ergibt sich ein Fehler von ±0,00025 also 0,025%.

Bei einer Mischung im Verhältnis 1:1 ergibt sich die Gitterkonstante aus Bild 25:

$$a_{exp.} = 8{,}294\ \text{Å}$$

was mit dem nach Vegard ermittelten Wert

$$a_{Veg.} = 8{,}2923\ \text{Å}$$

weit besser übereinstimmt als mit dem nach der allgemeinen Gittertheorie abgeleiteten Ergebnis.

In den meisten anderen binären Mischungen sind die Differenzen der Gitterkonstanten so gering, daß sie eine Entscheidung über die Gültigkeit der Vegard-Regel nicht zulassen.

Es darf also geschlossen werden, daß die untersuchten und vergleichbaren Systeme der Vegard-Regel recht

gut gehorchen, und daß sich ihre Ergebnisse von denen der anderen Theorie nicht merklich unterscheiden. Im System Co_3O_4-$CoRh_2O_4$ wird jedoch ein linearer Verlauf oder doch ein Verlauf mit niedrigem Exponenten den Verhältnissen eher gerecht als die allgemeine Gittertheorie.

VIII. Orientierende Versuche an den Systemen Li-Mn-O, Ba-Au-O

Im System Li-Mn-O liegen mehrere Spinellphasen vor, welche teilweise miteinander mischbar sind [5]. Da auch eine Mischkristallreihe mit Mn_3O_4 bekannt ist, schien es lohnend, das System $LiMn_2O_4$-Mn_3O_4 mit in die Betrachtung über die Kryptomodifikationen einzubeziehen.

Es ergab sich jedoch, daß mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln eine nützliche Behandlung des Systems nicht möglich war. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit des $LiMn_2O_4$ aus den Mischphasen ist anscheinend so groß, daß sich beim Abschrecken nur die reinen Grenzphasen erhalten lassen. Jedenfalls zeigten untersuchte Proben im Zählrohrgoniometer immer die unveränderten Gitter der Randphasen. Da jedoch aus anderen Untersuchungen die Löslichkeit der Stoffe ineinander bekannt ist, wird auf einen nachträglichen Zerfall der Mischungen beim Abschrecken geschlossen.

Schärferes Abschrecken durch Stürzen in Wasser führte wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Lithiums ebenfalls nicht zum Erfolg. Die Spinellinterferenzen verschwanden völlig, und es blieben nur diffuse Interferenzen übrig, welche vermutlich von wasserhaltigen, evtl. gar hydroxidischen Bestandteilen verursacht sein dürften.

Über das System Ba-Au-O liegen ebenfalls Messungen von Bartholomäus [117] und Kremp [5] vor, worin die Existenz einer Verbindung Ba_3AuO_4 wahrscheinlich gemacht wird. Beim Versuch, diese Verbindung röntgenographisch nachzuweisen,

konnte ebenfalls kein sicheres Ergebnis erhalten werden. Mischungen von BaO_2 und Au in verschiedenen Verhältnissen wurden bei 900 °C im Sauerstoffstrom geglüht. Es entstanden braune Pulver, welche jedoch beim Herausziehen aus dem Ofen sekundenschnell gelb wurden. Die Röntgendiagramme dieser Substanzen waren zwar sehr linienreich und lassen die Existenz einer neuen Phase in diesem System deutlich werden. Sie enthielten jedoch bei allen Verhältnissen stets Linien von BaO und Au, so daß ein völliger Umsatz entweder nicht erzielt oder der durch Zerfall beim Abschrecken wieder rückgängig gemacht wurde.

Da die Proben an der Atmosphäre verändert wurden (durch Wasser und Kohlendioxid), konnte die Untersuchung nicht im Zählrohrgoniometer ausgeführt werden, sondern in verschlossenen Quarzröhrchen in einer Debye-Scherrer-Kamera von 57,5 mm Durchmesser. Die erhaltenen Filmaufnahmen waren demgemäß nicht sehr genau und ließen weitergehende Aufschlüsse über die gesuchte Verbindung nicht zu, wenngleich neue Interferenzen ihr Vorhandensein prinzipiell bewiesen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile, deren erster die theoretische Deutung von Aktivitätsdiagrammen des ungewöhnlichen Typs behandelt. Im zweiten Teil wird mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode das Mischungsverhalten oxidischer Substanzen untersucht.

1. In manchen binären einphasigen Mischungen fester Stoffe sowie flüssiger Stoffe unweit ihres Erstarrungspunktes zeigen die Aktivitätskurven der Komponenten einen ungewöhnlichen Verlauf. Sie weichen bei geringen Konzentrationen des Gelösten zunächst negativ, bei hohen Konzentrationen jedoch positiv von der Idealität ab. In ihrem Verlauf erscheint also ein Schnittpunkt mit der Raoult-Geraden. Im Zusammenhang damit kann auch der bei geringen Konzentrationen üblicherweise geforderte Raoult-Bereich in der Aktivitätskurve durch einen zweiten Henry-Bereich ersetzt sein.

Eine Deutung ist mit Hilfe von zwei einander ergänzenden Ansätzen möglich. Es konnte gezeigt werden, daß solche Aktivitätsdiagramme durch die Annahme einer Assoziierung zwischen den Komponenten im Sinne der Gleichung

$$x\,A + y\,B \rightleftharpoons A_xB_y$$

verständlich und beschreibbar werden. Die Bedingungen für das Auftreten des Schnittpunktes und seine Lage, sowie die Einzelheiten des Kurvenverlaufs und ihre gegenseitige Abhängigkeit konnten gedeutet werden. Es ergab sich ferner, daß bei Gültigkeit dieser Deutung eine Integration der Aktivitätskurven nach Gibbs - Duhem nicht mehr in der gewohnten einfachen Weise möglich ist.

Die quasichemische Näherung konnte bisher auf ungewöhnliche Aktivitätsdiagramme nicht angewendet werden, da sie stets eine zu N = 0,5 symmetrische ΔG^{ex}-Funktion liefert.

Durch die Annahme einer bevorzugten Konfiguration der Liganden in der innersten Koordinationssphäre eines oder beider Bestandteile der binären Mischung und eine abgeänderte Art der Mittelwert-Bildung in der statistischen Berechnung konnte jedoch auch die quasichemische Näherung in ihrer einfachsten Form auf die Aktivitätsdiagramme angewendet werden. Es konnte gezeigt werden, daß die Folgerungen dieser Betrachtungsweise mit denen des Assoziatmodells weitgehend übereinstimmen. Der Verlauf der Kurven kann qualitativ und weitgehend quantitativ gedeutet werden.

2. Bei der röntgenographischen Untersuchung von oxidischen Mischphasen ergab sich, daß kubische Spinelle mit tetragonalem Hausmannit (Mn_3O_4) bei Temperaturen unterhalb 1100 °C weitgehend mischbar sind. Im System Mn_3O_4-$MnRh_2O_4$ konnte eine Mischungslücke von mehr als 3 Mol% Breite überhaupt ausgeschlossen werden, und auch im System Mn_3O_4-Co_3O_4 wurde kein Anzeichen für eine Mischungslücke gefunden. Im System Mn_3O_4- $MnAl_2O_4$ liegt nur eine sehr kleine Mischungslücke vor, die wegen unglücklicher Interferenzlagen jedoch nicht völlig genau lokalisiert werden konnte. Diese Aussagen wurden an abgeschreckten Proben erhalten, welche bei Tempera-

turen von 1000 - 1100 °C hergestellt waren.

Die weitgehende Mischbarkeit der kubischen und tetragonalen Phasen wurde durch die Überführung des Hausmannits in eine kubische Kryptomodifikation gedeutet. Eine solche kubische Spinellstruktur ist bei Temperaturen oberhalb 1170 °C auch an reinem Mn_3O_4 nachgewiesen und kommt beim Abkühlen noch bei 1140 °C vor.

Die Gitterkonstanten der kubischen Mischphasen und die Werte für das System Mn_3O_4-$MnFe_2O_4$ (aus Literaturdaten) wurden auf reines Mn_3O_4 extrapoliert. Unter den Versuchsbedingungen wurde für alle Systeme nach Abschrecken von 1000 - 1400 °C stets der Wert

$$a = 8{,}538 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$

erhalten. Dieser stimmt mit der bekannten Gitterkonstante des kubischen Mn_3O_4 bei 1140 °C gut überein. Das System Mn_3O_4-Co_3O_4 stimmt mit diesen Ergebnissen weniger gut überein, weil aus besonderen Gründen keine genaue Extrapolation möglich war.

Das Extrapolationsergebnis zeigt, daß alle behandelten Mischungssysteme in ihrem kubischen Bereich gedeutet werden können als eine Mischung der kubischen Spinelle mit einer kubischen Kryptomodifikation des Mn_3O_4. Die Gitterkonstante dieser Phase kann aus den Mischungen übereinstimmend extrapoliert werden und besitzt den auch an der reinen Phase unter anderen Bedingungen gemessenen Wert.

Im Zusammenhang mit der Behandlung der Spinellgemische wurde auch das System $CoRh_2O_4$-Co_3O_4 untersucht. Es wurde völlige Mischbarkeit innerhalb einer kubischen Spinellphase gefunden.

Im System Fe_2O_3-Rh_2O_3 wurde ebenfalls völlige Mischbarkeit der Oxide festgestellt. Die Mischungen wie auch die reinen Komponenten besitzen Hämatit-Struktur. Eine Ilmenit-Überstruktur konnte nicht nachgewiesen werden. Versuche zur Herstellung des Spinells $FeRh_2O_4$ waren erfolglos, und Proben, welche dieser Zusammensetzung angenähert waren, bestanden aus einem Fe_2O_3-Rh_2O_3-Mischkristall neben reinem Rhodium. Es wird gefolgert, daß dieser Spinell unter den vorliegenden Bedingungen nicht existenzfähig ist.

Das System Cu_2O-Ag_2O wurde bei 900 °C untersucht, da erst dann alle beteiligten Phasen sicher fest sind und flüssige Mischung wegen ihrer Agressivität und der großen Ausscheidegeschwindigkeit von Ag nicht vermessen werden konnten. Die Löslichkeit von festem Ag_2O in festem Cu_2O wurde bei 900 °C zu 7,5 Mol% gefunden. Es wird jedoch angenommen, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur und beim Übergang in die flüssige Phase stark ansteigt.

Aus früheren Messungen [104] im System Ag_2S-Cu_2S konnte das isotherme Phasendreieck für 400 °C sowie der Aktivitätsverlauf für Ag_2S in den kubisch-flächenzentrierten Mischungen bestimmt werden. Diese waren jedoch auf das bei 400 °C stabile Ag_2S(raumzentriert) = 1 bezogen und mußten daher mit Hilfe von $\Delta G_{Umw.} = RT \ln a^*$ auf die bei 400 °C instabile Modifikation Ag_2S(flächenzentriert) als Bezugszustand umgerechnet werden. Für die Größe a^* ergab sich ein Wert von 1,12.

Im System NiO-CoO konnte die von machen Autoren erwartete Besonderheit in der Struktur der kochsalz-kubischen Mischungen im Bereich von 60 - 70 Mol% CoO nicht gefunden werden.

Alle betrachteten Mischungen gehorchen, soweit sie kubisch sind, der Vegard-Regel, d. h. ihre Gitterkonstanten verhalten sich additiv. Dies ist jedoch im Allgemeinen kein Beweis für die Gültigkeit der Vegard-Regel, da die anderen Ansätze für den Verlauf der Gitterkonstanten bei den vorliegenden geringen Unterschieden in den Gitterkonstanten der Mischungspartner ebenfalls einen so gut wie additiven Verlauf ergeben.

Alle röntgenographischen Messungen wurden an Proben durchgeführt, welche an Luft oder in Wasser von hohen Temperaturen abgeschreckt waren. Diese Technik erlaubte, Änderungen in der Zusammensetzung der Phasen zu unterdrücken. Die Struktur der Phasen blieb ebenfalls weitgehend erhalten. Nur in einigen Systemen waren die Abscheidungs- bzw. Umwandlungsgeschwindigkeiten so groß, daß nur orientierende Versuche angestellt werden konnten (Li-Mn-O, Ba-Au-O).

[1] W. Schneider, Diplomarbeit, Saarbrücken 1965
N. G. Schmahl, W. Schneider, Z. phys. Chem. N.F. 57(1968) 218

[2] L. S. Darken, R. W. Gurry,
Physical Chemistry of Metals, New York 1953, S. 253

[3] K. M. Myles,
Acta met. 13(1965) 109

[4] W. Ringsdorf,
Dissertation, Saarbrücken 1964

[5] J. Kremp,
Dissertation, Saarbrücken 1968

[6] E. Aukrust, A. Muan,
Trans Met. Soc. AIME 230(1964) 1395

[7] F. Dolezalek,
Z. phys. Chem. 64(1908) 727

[8] F. Dolezalek,
Z. phys. Chem. 71(1910) 191

[9] F. Dolezalek,
Z. phys. Chem. 83(1913) 40, 45

[10] F. Dolezalek.
Z. phys. Chem. 93(1919) 585

[11] F. Dolezalek,
Z. phys. Chem. 94(1920) 72

[12] F. Dolezalek,
Z. phys. Chem. 98(1921) 395

[13] J. J. van Laar,
Z. phys. Chem. 72(1910) 727

[14] J. J. van Laar,
Z. phys. Chem. 83(1913) 599

[15] E. A. Moelwyn-Hughes,
Physical Chemistry, London 1957, S. 779

[16] G. Weißenberger, F. Schuster,
Monatshefte für Chemie 46(1925) 167

[17] N. G. Schmahl, P. Sieben,
The Physical Chemistry of metallic Solutions and intermetallic Compounds, London 1959, 2K

[18] H. Schenck,
Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse,
Berlin 1932, II 20 - 44

[19] G. Briegleb, J. Kambeitz,
Z. phys. Chem. 27 B(1934) 161

[20] R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley,
Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys,New York, 1963, Wiley

[21] K. Schwerdtfeger, A. Muan,
Acta met. 13(1965) 509

[22] F. Weibke, H. Matthes,
Z. Elektrochem. 47(1941) 421

[23] D. B. Downie,
Acta met. 12(1964) 875

[24] L. R. Bidwell, R. Speiser,
Acta met. 13(1965) 61

[25] B. De Witt, H. Seltz,
J. Am. Chem. Soc. 61(1939) 3170

[26] O. Kubaschewski,
Z. Elektrochem. 47(1941) 623

[27] E. Aukrust, A. Muan,
Trans. Met. Soc. AIME 230(1964) 1395

[28] E. Speck,
Diplomarbeit, Saarbrücken 1966 (vgl. auch [4])

[29] N. W. Taylor,
J. Am. Chem. Soc. 45(1923) 2865

[30] L. S. Darken, R. W. Gurry,
Physical Chemistry of Metalls, New York 1953, S.123 ff.

[31] F. Becker, H. D. Pflug, M. Kiefer,
Z. Naturforschung 23 a (1968)1805

[32] E. A. Guggenheim,
Mixtures, The International Series of Monographs on Physics, Oxford 1952

[33] C. Wagner,
Thermodynamics of Alloys, London 1952, S. 35

[34] E. A. Moelwyn-Hughes,
Physical Chemistry, London 1957, S. 753

[35] C. Wagner,
Z. phys. Chem. 132(1928) 273

[36] H. Korzillius,
Dissertation, Marburg 1937

[37] N. G. Schmahl,
Z. anorg. allg. Chemie 266(1951) 1

[38] H. Brodowski,
Z. Naturforschung 22 a(1967) 130

[39] N. G. Schmahl,
Fortschritte der chem. Forschung 10, Nr. 4(1968)608

[40] W. D. Copeland, M. E. Nicholson,
Acta met. 12(1964) 321

[41] E. M. Savistskii, N. L. Pravoverov,
Zhur. Neorg. Khim. 6(1961) 499

[42] D. B. Downie,
Acta met. 12(1964) 875

[43] E. Kren, P. Szabo, G. Konczos,
Phys. Letters 19(1965) 103

[44] G. Blasse,
Philips Res. Repts. 18(1963) 383

[45] Landolt-Börnstein,
Zahlenwerte und Funktionen, II 2a, S. 585, Berlin 1960

[46] M. O'Keeffe,
J. phys. Chem. 70(1966) 596

[47] G. F. Eikerling,
Dissertation, Saarbrücken 1966

bzw. N. G. Schmahl , G. F. Eikerling,
Z. phys. Chem. N.F. 62(1968) 268

[48] N. G. Schmahl,
Fortschritte der chem. Forschung 10, Nr.4(1968)614

[49] E. Minzl,
Dissertation, Saarbrücken 1963

[50] H. J. van Hook, M. L. Keith,
Am. Mineralogist 43(1958) 69

[51] N. G. Schmahl,
Fortschritte der chem. Forschung 10, Nr.4(1968)612

[52] B. Stemmler,
Dissertation, Saarbrücken 1965

[53] H. Neff,
Z. ang. Physik 8(1956) 505

[54] J. C. Southard, G. E. Moore,
J. Am. Chem. Soc. 64(1942) 1769

[55] G. Aminoff,
Z. Kristallographie 64(1926) 475, vgl.
Strukturberichte I (Leipzig 1931) 418

[56] F. Bertaut, F. Forrat, J. Dulac,
C. R. 249(1959) 726

[57] D. D. Khanolkar,
Current Sci. 30(1961) 52

[58] F. Finkener,
Dissertation, Marburg 1938

[59] D. F. K. Hennings,
Dissertation, Saabrücken 1967

[60] M. Hansen, K. Anderko,
Constitution of binary Alloys, New York (1958)S.948

[61] Yu.D.Tret'jakov, Yu. G. Saksonov, I. V. Gordeev
Ya. A. Zaionchkovskii, A. M. Gordina,
Isv. Akad. Nauk SSSR 1(3)(1965)408

[62] G. I. Finch, A. P. B. Sinha, K. P. Sinha,
Proc. Roy. Soc. A 242(1957) 28

[63] D. G. Wickham, W. J. Croft,
J. Phys. Chem. Solids 7(1958) 351

[64] G. Blasse,
Philips Res. Repts. Suppl 3(1964)60

[65] A. Braginski, Z. Sierminski,
Phys. Stat. Solidi 17,K 221 (1966)

[66] L. Cervinka,
Czech. J. Phys. B 15(1965) 425, 747

[67] S. Greenwald, S. J. Pickart, F. H. Grannis,
J. chem. Phys. 22(1954) 1597

[68] O. Krause, W. Thiel,
Ber. deutsche Keram. Ges. 15(1934) 101, bzw.
Strukturberichte IV(Leipzig 1936) 167

[69] J. A. Novochatskij. L. M. Lenev,
A. A. Ssavenskaja, A. W. Goroch,
Russ. J. inorg. Chem. 11(1966) 231

[70] T. Raganathan, B. E. McKean, A. Muan,
J. Am. Cer. Soc. 45(1962) 279

[71] E. Aukrust, A. Muan,
J. Am. Cer. Soc. 46(1963) 511

[72] P. Cossee,
Dissertation, Leyden 1956

[73] E. Aukrust, A. Muan,
Trans. Met. Soc. AIME 230(1964) 378

[74] I. Ali Khan,
Dissertation, Aachen 1960, vgl. [51] S. 599

[75] J. Aoki, Y. Fukunaga, Chiba Daigaku Bunri Gakuba
Kiyo Shizen Kagaku 2(1959) 271 (nach CA 55, 15046 g)

[76] I. T. Richardson, L. W. Vernon,
J. phys. Chem. 62(1958) 1153

[77] Landolt-Börnstein,
Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Teil 4 (Kristalle)
Berlin 1955, S. 143

[78] K. Sargel,
Tabellen zur Röntgenstruktur-Analyse,
Berlin 1958

[79] V. F. Komarov, N. N. Oleinikov, Yu. G. Saksonov,
Yu. D. Tret'jakov,
Isv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat. 1(3)(1965)394

[80] Yu. D. Tret'jakov, Yu. G. Saksonov, I. V. Gordeev,
Isv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat. 1(3)(1965) 413

[81] A. Muan, S. Somiya,
Am. J. Sci. 260(1962) 230

[82] S. R. Butler, W. R. Buessem,
J. Phys. Chem. Solids 23(1962) 1661

[83] A. Bergstein,
Czech. J. Phys. B 13(1963) 613

[84] J. M. Hastings, L. M. Corliss,
Phys. Rev. 104(1956) 328

[85] A. Bergstein,
Coll. Czech. Chem. Commun. 28(1963) 2381

[86] S. Krupicka, K. Zaveta,
Czech. J. Phys. 9(1959) 324

[87] D. S. McChure,
Phys. Chem. Solids 3(1957) 311

[88] M. O. Keeffe.
Phys. Chem. Solids 21(1961) 172

[89] F. C. M. Driessens,
Rec. Trav. Chim. 83(1964) 329

[90] J. Dunitz, L. Orgel,
Phys. Chem. Solids 3(1957) 311

[91] P. J. Wojtowicz,
Phys. Rev. 116(1959) 32

[92] F. C. M. Driessens,
Ber. Bunsenges. 72(1968) 754 und 764

[93] Bertaut, J. Dulac,
Phys. Chem. Solids 21(1961) 118

[94] G. Blasse, D. J. Schipper,
Physics Letters 5(1963) 300

[95] M. Hansen, K. Anderko,
Constitution of binary Alloys, New York 1958,S.604

[96] N. G. Schmahl, E. Minzl,
Z. phys. Chem. N. F. 41(1964) 66

[97] E. J. Kohlmeyer, K. v. Sprenger,
Z. anorg. Chem. 257(1948) 199

[98] K. Heinrich,
Dissertation, Technische Universität Berlin 1960

[99] J. Gerlach, U. Hennig, K. Trettin,
Erzemtall 19(1966) 458

[100] M. C. Neuberger,
Z. Physik 67(1931) 845

[101] P. Niggli,
Z. Kristallographie 57(1922) 253

[102] G. O. Müller,
Praktikum der quant. chem. Analyse, 8. Aufl.,S. 139

[103] E. J. Kohlmeyer, H. Hennig,
Erzmetall 7(1954) 330

[104] R. Schenck, W. Knepper,
Z. Elektrochemie 43(1937) 525

[105] F. Oeters,
Diplomarbeit, Aachen 1953

[106] N. Suhr,
Econ. Geol. 50(1955) 347

[107] S. Djurrle,
Acta Chem. Scand. 12(1958) 1427

[108] N. G. Schmahl,
Angew. Chemie 65(1953) 447

[109] N. G. Schmahl, W. Knepper,
Z. Elektrochemie 42(1936) 681

[110] J. Robin,
Ann. de Chimie 12^{e} Ser. 10' (1955) 389

[111] T. Sakata, K. Sakata,
J. phys. Soc. Japan 13(1958) 675

[112] G. Zintl,
Z. phys. Chem. N. F. 48(1966) 340

[113] H. G. Sockel, H. Schmalzried,
Ber. Bunsenges. 72(1968) 745

[114] L. Vegard,
Z. Physik 5(1921) 17

[115] J. W. Retgers,
Z. phys. Chem. 3(1889) 497

[116] H. G. Grimm, K. F. Herzfeld,
Z. Physik 16(1923) 77

[117] E. Bartholomäus,
Dissertation, Marburg 1951

[118] E. Kordes, J. Petzoldt,
Z. anorg. allg. Chemie 335(1965) 138

[119] J. Petzoldt, E. Kordes,
Z. anorg. allg. Chemie 338(1965) 69

[120] F. K. Lotgering,
Philips Res. Repts. 11(1956) 190, 337

[121] A. Taylor, B. J. Kagle,
Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures, New York 1963

[122] N. G. Schmahl, D. Hennings, W. Schneider,
Z. phys. Chem. N.F. 63(1969) 125

Tabelle 1 Gemessene und errechnete Aktivität des Pd in den Legierungen Ag-Pd bei 923 - 1200 °K. Angenommene Formel Pd_2Ag_4

N_{Pd}	a_{Pd}(exp.)	ν aus Ass.-Modell D=0,005	a_{Pd}	a_{Pd} statist. mit c = - 7,1
0,1	0,020	0,042	0,020	0,020
0,2	0,052	0,088	0,043	0,052
0,3	0,170	0,124	0,137	0,166
0,4	0,400	0,117	0,400	0,400
0,5	0,670	0,095	0,590	0,646
0,6	0,772	0,070	0,708	0,771
0,7	0,835	0,046	0,790	0,804
0,8	0,883	0,024	0,854	0,834
0,9	0,930	0,006	0,915	0,904

Tabelle 2 Gemessene und errechnete Ag-Aktivitäten in den Legierungen Ag-Pd bei 923 - 1200 °K. Angenommene Formel Pd_2Ag_4

N_{Ag}	a_{Ag}(exp.)	ν aus Ass.-Modell D = 0,005	a_{Ag}	a_{Ag} statist. mit c = - 7,1
0,9	0,895	0,042	0,925	0,955
0,8	0,705	0,088	0,800	0,800
0,7	0,513	0,124	0,559	0,544
0,6	0,356	0,117	0,345	0,341
0,5	0,258	0,095	0,259	0,232
0,4	0,200	0,070	0,207	0,188
0,3	0,162	0,046	0,167	0,175
0,2	0,122	0,024	0,129	0,155
0,1	0,075	0,006	0,084	0,095

Tabelle 3 Integrale Mischungsenthalpie der Legierungen von Ag und Pd bei 1000 °K in Abhängigkeit von der errechneten Molzahl Assoziat.

N_{Pd}	ν aus Assoziat-Modell D = 0,005	ΔH^M cal	$\Delta H^M/\nu$ kcal/Mol
0,1	0,042	- 570	- 13,5
0,2	0,088	- 980	- 11,1
0,3	0,124	-1240	- 10,0
0,4	0,117	-1350	- 11,5
0,5	0,095	-1280	- 13,5
0,6	0,070	-1100	- 15,7
0,7	0,046	- 860	- 18,7
0,8	0,024	- 580	- 24,2
0,9	0,006	- 320	(- 64)

Tabelle 4 Gemessene und errechnete Zn-Aktivitäten in den Legierungen Zn-Cu bei 1200 °K. Angenommene Formel Zn_2Cu_2

N_{Zn}	a_{Zn}	ν aus Ass.-Modell D = 0,04	a_{Zn} ber.	a_{Zn} ber. c = -2,6 statist.	ΔH^M[cal]
0,254	0,081	0,093	0,094	0,089	- 1118
0,304	0,116	0,114	0,116	0,117	- 1322
0,412	0,220	0,150	0,204	0,215	- 1593
0,433	0,238	0,155	0,230	0,242	- 1608
0,448	0,259	0,158	0,251	0,262	- 1618
0,460	0,294	0,160	0,269	0,280	- 1632
0,477	0,299	0,161	0,299	0,306	- 1662
0,493	0,323	0,165	0,323	0,332	- 1684
0,550	0,437	0,160	0,442	0,435	- 1646
0,590	0,488	0,150	0,527	0,516	- 1517
0,602	0,535	0,147	0,551	0,540	- 1471
0,613	0,569	0,143	0,573	0,564	- 1445
0,628	0,604	0,138	0,601	0,593	- 1396
0,827	0,853	0,060	0,862	0,890	- 317

Messwerte in der Nähe des Schnittpunktes wurden wegen zu grosser Störanfälligkeit nicht durchgerechnet, sind aber in Bild 9 enthalten

Tabelle 5 Gemessene und berechnete Aktivitäten des Rh_2O_3 in den Mischungen Fe_2O_3-Rh_2O_3 bei 1100 °C.
Angenommenes Assoziat $2Fe_2O_3 \cdot 2Rh_2O_3$

$N_{Rh_2O_3}$	$a_{Rh_2O_3}$ (exp.)	ν	$a_{Rh_2O_3}$ ber. Ass. D=0,012	$a_{Rh_2O_3}$ ber. stat. c= -3,9
0,800	0,900	0,083	0,844	0,898
0,750	0,808	0,105	0,788	0,833
0,680	0,662	0,138	0,689	0,697
0,600	0,525	0,170	0,531	0,505
0,555	0,399	0,183	0,419	0,399
0,485	0,286	0,190	0,244	0,258
0,425	0,186	0,180	0,141	0,170
0,360	0,101	0,153	0,101	0,106
0,250	0,036	0,106	0,056	0,052
0,165	0,017	0,068	0,036	0,035

Tabelle 6 Ausgewählte Röntgeninterferenzen des Spinells $MnRh_2O_4$ nach Abschrecken von 1100 °C
Strahlung: Cu-Kα λ_1 = 1,5405 Å

2 θ	$\sin^2 \theta$	a[Å]	Fehler	(hkl)
41°56,2'	0,128	8,6095	± 0,0032	400
60°48,2'	0,255	8,6099	± 0,0026	440
72°48,6	0,351	8,6088	± 0,0021	622
86°50,2'	0,470	8,6079	± 0,0016	553
122°33,4'	0,768	8,6056	± 0,0008	844
135°36,4'	0,854	8,6052	± 0,0006	773
extrapol.	1,0	8,6042	± 0,0006	---

Korrektur des extrapolierten Wertes: + 0,0003 a
8,6042 + 0,0026 Å = 8,6068 Å

Tabelle 7 Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-$MnRh_2O_4$ nach Abschrecken von 1100 °C
Strahlung Cu-Kα λ_1 = 1,5405 Å
Interferenzen 440/044

Zusammensetzung Mol% Mn_3O_4	2 ϑ	Gitterkonstante a bzw. c[Å]	Fehler	Struktur
0	60°48,2'	8,6099	± 0,0026	kubisch
25	60°55,6'	8,5960	± 0,0026	kubisch
32,5	61°	8,5849	± 0,0026	kubisch
35,5	61° 1,2'	8,5852	± 0,0026	kubisch
40	61° 2,4'	8,5799	± 0,0026	kubisch
43,7	61° 3,8'	8,5767	± 0,0026	kubisch
47,5	61°38,0'	a=8,5053	± 0,0026	tetragonal
	60°49,6'	c=8,7125	± 0,005	tetragonal
55	62°14,2'	a=8,429	± 0,003	tetragonal
	60°39,0'	c=8,841	± 0,005	tetragonal
70	63° 5,4'	a=8,328	± 0,003	tetragonal
	60°23,6'	c=9,039	± 0,005	tetragonal
100	64°38,4'	a=8,150	± 0,003	tetragonal
	59°51,0'	c=9,467	± 0,005	tetragonal

Tabelle 8 Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-$MnAl_2O_4$ nach Abschrecken von 1100 °C
Strahlung Cu-Kα λ_1 = 1,5405 Å

Zusammensetzung Mol%Mn_3O_4	2 Θ (440)	Gitterkonstante a bzw. c[Å]	Struktur
in Luft	63°18'	8,304 ± 0,01	kubisch
im Vakuum	64° 1,3'	8,220 ± 0,003	kubisch
in Wasserstoff	64°11,5'	8,200 ± 0,003	kubisch
25	63°13,8'	8,312 ± 0,006	kubisch
33,3	63°12,2'	8,315 ± 0,006	kubisch
50	62°45,9'	8,374 ± 0,006	kubisch
57,5	62°34'	8,397 ± 0,006	kubisch u. tetragonal
65	64°17' (440)	8,190 ± 0,006	tetragonal
	61°21' (044)	8,941 ± 0,006	tetragonal
75	64°27' (440)	8,171 ± 0,006	tetragonal
	60°50' (044)	9,120 ± 0,006	tetragonal
85	64°33,4'(440)	8,161 ± 0,006	tetragonal
	60° 9,4'(044)	9,333 ± 0,006	tetragonal
90	64°33,4'(440)	8,161 ± 0,006	tetragonal
	60°11,8'(044)	9,358 ± 0,006	tetragonal
100	64°38,4'(440)	8,150 ± 0,003	tetragonal
	59°51' (044)	9,467 ± 0,006	tetragonal

Tabelle 9 Verlauf der Gitterkonstanten im System Mn_3O_4-Co_3O_4 nach Abschrecken von 1000 °C Strahlung Cu-Kα (λ_1 = 1,5405 Å), reines Co_3O_4 mit Co-Kα (λ_1 = 1,7889 Å)

Zusammensetzung Mol% Mn_3O_4	2 θ (440) (044)	Gitterkonstante a bzw. c[Å]	Struktur
0	77°29,2'	8,0847 ±0,0025	kubisch
20	64°19,5'	8,1853 ±0,0025	kubisch
33,3	63°37,2'	8,2663 ±0,0025	kubisch
50	64° 1,0'(440)	8,2204 ±0,0025	tetragonal
	62°22' (044)	8,624 ±0,005	tetragonal
66,7	64°31,8'(440)	8,1621 ±0,0025	tetragonal
	61°22,5'(044)	8,970 ±0,005	tetragonal
100	64°38,4'(440)	8,150 ±0,0025	tetragonal
	59°51' (044)	9,467 ±0,005	tetragonal

Tabelle 10 Gitterkonstanten und Zusammensetzung von reinem Co_3O_4 in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. Strahlung Co-Kα ; p_{O_2} = 1 atm

Vorbehandlung	O_2-Parameter Co_3O_x	2 θ (hkl)	Gitterkonstante [Å]	$\sin^2 \theta$
40 Tage 800°C	4,040	77°29,2' (440)	8,0843±0,0012	0,385
		116°25' (731)	8,0827±0,0006	0,781
		146°50,6' (555)	8,0816±0,0004	0,920
		----	8,0812±0,0004	1
15 Tage 470-600°C	4,048	77°31' (440)	8,0817±0,0012	-
20 Tage 850-900°C	3,880	77°29,9' (440)+ CoO-Interferenzen	8,0833±0,0012	-

Korrektur des extrapolierten Wertes nach Neff [53]
8,0812 + 0,0003·8,0812 = 8,0836 Å

Tabelle 11 Verlauf der Gitterkonstanten und Analysenergebnisse im System Co_3O_4-$CoRh_2O_4$ nach Abschrecken an Luft.
Cu-Strahlung λ = 1,5418 Å

Zusammensetzung Mol%Co_3O_4	Temperatur [°C]	2 Θ (440)	Gitterkonstante a[Å]	Sauerstoff Atome/ Atome Metall
0	1000	73° 0'	8,506±0,003	3,995
25	1000	74° 3'	8,403±0,003	4,004
50	1000	75°12'	8,299±0,003	3,987
75	1000	76°18'	8,197±0,003	3,979
	860	76°21'	8,192±0,003	3,994
87,5	1000*)	76°30'	8,179±0,003	
	860**)	76°30'	8,179±0,003	
	985**)	76°40'	8,157±0,003	

*) CoO-Interferenzen **) Co_3O_4-Interferenzen

Tabelle 12 Verlauf der Gitterkonstanten im System Fe_2O_3-Rh_2O_3 nach Abschrecken in Luft. Glühtemperatur 1100 °C, Sauerstoff von 1 atm Strahlung Cu-Kα λ_1 = 1,5405 Å hexagonal indiziert

Zusammensetzung Mol%Rh_2O_3	2 Θ (hkl)	Gitterkonstanten [Å] a	c	a/c
0	63°58,5'(300)	5,0369		
	54° 1,5'(116)		13,762	0,3660
15	*)63°48' (300)	5,0535		
	53°51' (116)		13,804	0,3661
30	*)63°35' (300)	5,0689		
	53°42' (116)		13,830	0,3665
50	63°21' (300)	5,0813		
	53°36' (116)		13,849	0,3669
60	63°10' (300)	5,0946		
	53°29,2'(116)		13,867	0,3674
80	62°53,5'(300)	5,1145		
	53°23,5'(116)		13,865	0,3689
100	62°43' (300)	5,1273		
	53°20,5'(116)		13,858	0,3700

*) Diese Interferenzen konnten nicht in $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ aufgelöst werden und wurden daher als Kα mit λ=1,5418 Å ausgewertet.

Durchschnittlicher Fehler in a ±0,0015 Å
in c ±0,005 Å

Tabelle 13 Verlauf der Gitterkonstanten im System Cu_2O-Ag_2O nach Abschrecken in dest. Wasser. Glühtemperatur 900 °C, Glühzeit mindestens 14 Tage

Zusammensetzung Mol%Ag_2O	Phasen	2 Θ (200) Cu_2O	Gitterkonstante a [Å]
0	Cu_2O	49°49,5'	4,2760
3	Cu_2O	49°21,5'	4,2876
5	Cu_2O	49°13'	4,2990
7,5	Cu_2O	49° 3'	4,3130
15	Cu_2O+Ag	49° 2,5'	4,3142
20	Cu_2O+Ag	49° 3'	4,3130
25	Cu_2O+Ag	49° 3'	4,3130

Strahlung Cu-Kα λ_1 = 1,5405 Å , Fehler ca. ± 0,0012 Å

Tabelle 14 Gitterkonstanten von Cu_2O gemessen mit Cu-Kα-Strahlung, λ_1 = 1,5405 Å

(hkl)	2 Θ	$\sin^2 \Theta$	Gitterkonstante a [Å]
111	42°29'	0,132	4,2761 ± 0,0016
200	49°29,5'	0,174	4,2760 ± 0,0012
220	72°36,6'	0,350	4,2719 ± 0,0008
311	87°59,2'	0,483	4,2711 ± 0,0006
222	93° 2'	0,526	4,2704 ± 0,0006
331	131°53'	0,832	4,2698 ± 0,0003
420	139° 5,5'	0,877	4,2693 ± 0,0002
		1,000	4,2688 ± 0,0002

Korrektur + 0,0003 a = + 0,0012 Å

a (korrigiert) = 4,2700 ± 0,0002 Å

Tabelle 15 Aktivität des Ag_2S in den Mischungen Ag_2S-Cu_2S aus [104]

Versuchsreihe

Nr.	a) N_{Ag_2S}	a) a_{Ag_2S}	b) N_{Ag_2S}	b) a_{Ag_2S}	c) N_{Ag_2S}	c) a_{Ag_2S}	d) N_{Ag_2S}	d) a_{Ag_2S}
1	0,246	0,114	0,466	0,245	0,754	0,622	0,894	0,849
2	0,244	0,080	0,435	0,227	0,735	0,592	0,890	0,831
3	0,240	0,074	0,405	0,182	0,706	0,534	0,872	0,758
4	0,236	0,080	0,373	0,164	0,675	0,486	0,845	0,729
5	0,232	0,073	0,343	0,140	0,654	0,454	0,820	0,719
6	0,228	0,073	0,308	0,125	0,598	0,382	0,811	0,703
7	0,224	0,078	0,279	0,111	0,542	0,312	0,756	0,591
8	0,220	0,070	0,251	0,092	0,515	0,284	0,670	0,464
9	0,216	0,072	0,225	0,076	0,450	0,223	0,510	0,332
10			0,201	0,066	0,383	0,168	0,322	0,203
11			0,180	0,048	0,312	0,126		
12			0,161	0,045	0,253	0,089		
13					0,216	0,060		

Versuchsreihe

Nr.	e) N_{Ag_2S}	e) a_{Ag_2S}	f) N_{Ag_2S}	f) a_{Ag_2S}
1	0,897	0,834	0,925	0,837
2	0,890	0,815	0,918	0,854
3	0,868	0,764	0,910	0,824
4	0,843	0,739	0,889	0,793
5	0,818	0,729	0,879	0,789
6	0,785	0,665	0,861	0,764
7	0,728	0,563	0,842	0,750
8			0,815	0,700
9			0,779	0,640
10			0,707	0,521
11			0,617	0,379
12			0,471	0,240

Ag_2S : Cu_2S im Ansatz

a) 1 : 3,01
b) 1 : 1,02
c) 3,2 : 1
d) 9,15 : 1
e) 9,17 : 1
f) 14,36 : 1

Tabelle 16 Gitterkonstanten der Gemische CoO-NiO aus (222) nach Abschrecken von 1100 °C

Zusammensetzung Mol% CoO	2θ	Gitterkonstante a [Å]
0	106° 53'	4,1770
60	106° 7'	4,2259
64	104° 57'	4,2314
68	104° 51,5'	4,2332
100	103° 50'	4,2640

Fehler ca. ± 0,0006 Å

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 25. Dezember 1936 in Zell/Mosel als Sohn des Verwaltungsbeamten Willy Schneider und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Wiegand geboren.

Nach meiner Volksschulzeit in Wiebelskirchen/Saar besuchte ich das Gymnasium in Radolfzell/Bodensee, wo ich am 24. 3. 1956 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1956 begann ich das Studium der Chemie in Gießen und konnte im Juli 1959 die Diplomvorprüfung ablegen. Da eine unmittelbare Fortsetzung des Studiums nicht möglich war, arbeitete ich zunächst als Chemotechniker in verschiedenen Industriebetrieben, bis ich im Oktober 1962 mein Studium an der Universität des Saarlandes fortsetzen konnte.

Ich legte im Februar 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab, welche im Oktober des gleichen Jahres mit der Diplomarbeit vollendet wurde.

Seither bin ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. N. G. Schmahl mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt gewesen.

FOTODRUCK+KOPIE
TELEFON 25289
Saarbrücken - Kaiserstr. 15